

CHEMISCHE UMSETZUNGEN ÜBER "BORYLIDE"

von
Armin Haag
aus Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CHEMISCHE UMSETZUNGEN ÜBER

"BORYLIDE"



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

A r m i n H a a g

aus Nürnberg.

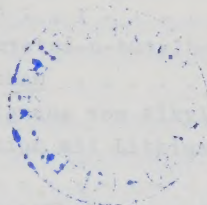
Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. E. Wirth
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Meinen Eltern!



Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse,
danke ich sehr herzlich für das Thema dieser
Arbeit, für Ratschläge bei ihrer Durchführung
und für eine überaus großzügige Förderung,
auch in finanzieller Beziehung.

Meinem Freund und Kollegen Diplomchemiker
Dr. Helmut Witte schulde ich Dank für mancher-
lei kritische Hinweise und wertvolle Anregungen.

Inhaltsübersicht

Seite

<u>Zusammenfassung</u>	1
----------------------------------	---

Theoretischer Teil

Das Problem der "Borylide"	3
--------------------------------------	---

A) "Borylide" durch Reaktion von Tetraalkylboranaten mit Alkylierungsmitteln:

1) Überblick über bereits bekannte Umsetzungen . . .	4
2) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Monobromessigsäureäthylester	7
3) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Benzhydrylchlorid	9
4) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Triphenylchlormethan	10
5) Gesichtspunkte zur Eignung von Alkylierungsmitteln für die Reaktion mit Lithiumtetra-n-alkylboranaten	11
6) Umsetzung von Lithium-tribenzyl-n-butylboranat mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat . . .	12
7) Vergleichende kurze Darstellung der Bildung und der interessierenden Reaktionen von Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelyliden	18
a) Bildung stabiler Ylide	20
b) Stevens-Umlagerung	20
c) Zerfall in tertiäres Amin und Carben	21
d) Phosphor- und Schwefelylide	22
8) Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von Tetraalkylboranaten mit Alkylierungsmitteln .	23

B) "Borylide" durch Umsetzung von α -Halogenboranen mit metallorganischen Verbindungen

C) "Borylide" aus Bortrialkylen und Diazoverbindungen

D) "Borylide" durch Anlagerung von Carbenen an Bortrialkyle

1) Auswahl an nucleophilen Carbenen	32
2) Bisher bekannte Umsetzungen solcher "Carbene" mit Boralkylen	33
<u>E) Umsetzung von Bis [1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] mit Bortriphenyl und Bortrialkylen</u>	<u>35</u>
1) Umsetzung mit Bortriphenyl	38
a) Ungelöste Substanz	39
b) Argumente für das Vorliegen eines Radikationenpaares	43
c) Lösliche Substanz	47
2) Umsetzung mit Bortrimethyl	51
3) Umsetzung mit Bortri(n)butyl und Bortribenzyl	52
4) Strukturermittlung der 1,3-Diphenyl-2-trialkyl- carbinyll-1,3-diaza-borolidine (XLV), (XLVI) und (XLVII)	54
a) Analysen und Molekulargewichte	54
b) Abbau durch Einwirkung von Säuren	54
c) Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid	58
d) Auswertung der Infrarot-Spektren	61
5) Nomenklatur von Borheterocyclen	69
<u>F) Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von Bis [1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] mit Trialkylboranen</u>	<u>70</u>
1) Gesamtübersicht	70
2) Beschreibung der einzelnen Schritte:	
a) Reaktion der Trialkylborane mit Bis [1,3- diphenyl-imidazolidin-2-yliden]	71
b) Umlagerung des "Borylids"	73
c) Ringerweiterung zum 1,4-Diphenyl-2-bora- piperazin-Derivat	75
d) Ringverengung zum 1,3-Diazaborolidin	78
<u>Experimenteller Teil</u>	
A) Vorbemerkungen	80
B) Gaschromatographie	80

	Seite
C) Darstellung von Lithiumtetra-n-butylboranat . . .	81
D) <u>Umsetzungen mit Lithiumtetra-n-butylboranat:</u>	
1) Reaktion mit Monobromessigsäureäthylester . . .	82
2) Reaktion mit Benzhydrylchlorid	83
3) Reaktion mit Triphenylchlormethan	86
E) Darstellung von Lithiumtribenzyl-n-butylboranat .	88
F) <u>Umsetzung von Lithiumtribenzyl-n-butylboranat</u> <u>mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat</u>	89
G) Darstellung von Bis [1,3-diphenyl-imidazolidin- yliden-(2)]	92
H) <u>Reaktion des Dimeren (XXXVI) mit Bortriphenyl . .</u>	92
1) Untersuchung des Niederschlags; das "gelbe Betain" (XXXIX)	93
2) Untersuchung der Lösung; 1,2,3,3,4-Pentaphenyl- 1,4-diaza-2-bora-cyclohexan (XLIV d)	96
J) <u>Reaktion des Dimeren (XXXVI) mit Trialkylboranen</u>	
1) Reaktion mit Trimethylboran; 1,3-Diphenyl-2- tert.butyl-1,3-diaza-borolidin-(2) (XLV) . . .	99
2) Reaktion mit Tri-n-butylboran; 1,3-Diphenyl- 2-tri-n-butylcarbinyl-1,3-diaza-borolidin-(2) (XLVI)	103
3) Reaktion mit Tribenzylboran; 1,3-Diphenyl-2- tribenzylcarbinyl-1,3-diaza-borolidin-(2) (XLVII)	106
K) Literaturverzeichnis	110

Z u s a m m e n f a s s u n g .

In Fortführung der Untersuchungen über das Auftreten und über die Umlagerung von "Borylid"-Zwischenstufen werden im ersten Teil dieser Arbeit zur Vermehrung der Kenntnis dieser neuartigen Reaktionen weitere Umsetzungen von Lithiumtetraalkylboranat-Komplexen mit Halogenalkylverbindungen beschrieben.

Lithiumtetra-n-butylboranat wird mit Monobromessigsäure-äthylester, Benzhydrylchlorid und Triphenylchlormethan zur Reaktion gebracht.

Der glatten Bildung von Lithiumhalogenid folgt im ersten Fall die gewünschte Eliminierung eines Hydridions aus einer α -ständigen Methylengruppe des Boranates, anschließend Stabilisierung des "Borylids" unter Alkylwanderung.

Im Falle des Triphenylchlormethans kommt es dagegen ausschließlich zur Übertragung eines Butylrestes vom vierbindigen Bor zum Tritylkation.

Zwischen beiden Extremen liegt die Umsetzung mit Benzhydrylchlorid, bei welcher der intermediäre Komplex aus Diphenylmethylcarboniumion und Tetra-n-butylboranatanion isoliert werden kann.

Im gemischten Komplex Lithiumtribenzyl-n-butylboranat findet mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat Hydridabspaltung stark bevorzugt an der Butylgruppe und nur in untergeordnetem Maße an einer Benzylgruppe statt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sind Umsetzungen von Bis[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)], des Dimeren des als nucleophil erkannten "Wanzlick-Carbens", mit Triphenylboran und Trialkylboranen angegeben.

Bei der Reaktion mit Triphenylboran wird das primäre Addukt eines Moleküls Bortriphenyl an ein Molekül Dimeres isoliert, das in Lösung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit reversibel in ein violett gefärbtes

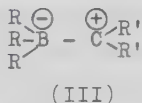
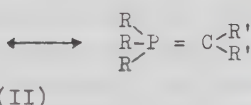
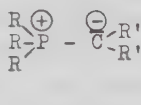
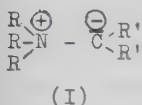
Radikationenpaar dissoziieren kann.

Trialkylborane (Bortrimethyl, Bortri-n-butyl und Bortribenzyl) dagegen setzen sich im Molverhältnis 2:1 in einer viel weiter greifenden Reaktion mit dem Wanzlick-Dimeren um. Der analogen 1:1-Adduktbildung schließt sich eine spontane Spaltung der Additionsverbindung und Anlagerung der entstehenden "Carben-Hälfte" an das zweite Molekül Trialkylboran an. Als Produkte wiederholter Umlagerungen entstehen in sehr guten Ausbeuten Isomere der ursprünglich erwarteten "Carben-Addukte", nämlich 1,3-Diphenyl-2-trialkyl-carbiny-1,3-diaza-borolidine-(2). Ihre Struktur wird durch vollständigen Abbau und Auswertung der Infrarot-Spektren gesichert.

Theoretischer Teil.

Das Problem der "Borylide".

Im Jahre 1962 gaben H.Jäger und G.Hesse¹⁾ das Ergebnis der Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Benzylchlorid bekannt. Sie eröffneten damit die Chemie der bis dahin wenig untersuchten Stoffklasse der Bor-Kohlenstoff-Zwitterionen, die sie in Anklang an die bekannten Stickstoff- und Phosphorylide (I,II) mit genau umgekehrter Ladungsverteilung "Borylide" nannten. (III).



Läßt man $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ und Benzylchlorid in ätherischer Lösung bei 120°C im Autoklaven miteinander reagieren, so entsteht zunächst nach Art einer doppelten Umsetzung Lithiumchlorid und ein intermediärer Komplex aus Benzylkation und Tetrabutylboranatanion (IV):

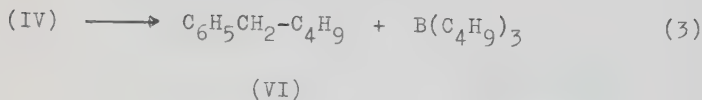
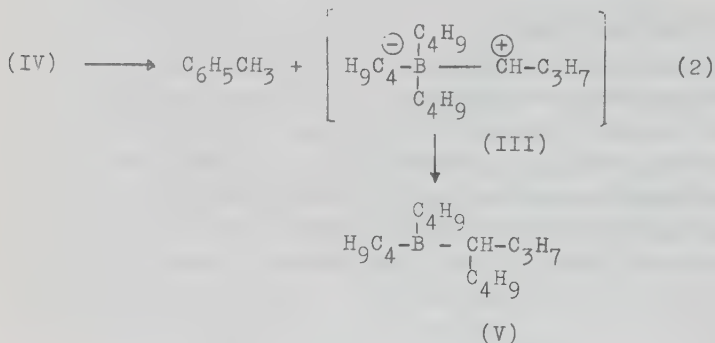


Die Hauptreaktion (2) besteht darin, daß aus einer α -Methylengruppe des Boranats durch das Carboniumion ein Hydridion abgespalten wird unter Bildung von Toluol (Ausbeute 84%) und "Borylid" (III).

Das "Borylid" selbst stabilisiert sich spontan durch

Alkylwanderung zum gemischten Bortrialkyl (V) (Ausbeute 70%) und kann nicht gefaßt werden.

In einer Nebenreaktion (3) führt die Ablösung eines ganzen Butylrestes zu n-Pentylbenzol (VI) (Ausbeute 7%) und Bortributyl.



A) Borylide durch Reaktion von Tetraalkylboranaten mit Alkylierungsmitteln.

1) Überblick über bereits bekannte Umsetzungen:

Der von H.Jäger und G.Hesse für die Umsetzung von $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ mit Benzylchlorid an Hand der isolierten Reaktionsprodukte formulierte Mechanismus der "Borylid"-Bildung und -Umlagerung entspricht bei Berücksichtigung der inversen Ladungsverteilung zwischen Heteroatom und Kohlenstoff zumindest formal der üblichen Darstellung und Umlagerung der Stickstoffylide aus Tetraalkyl-

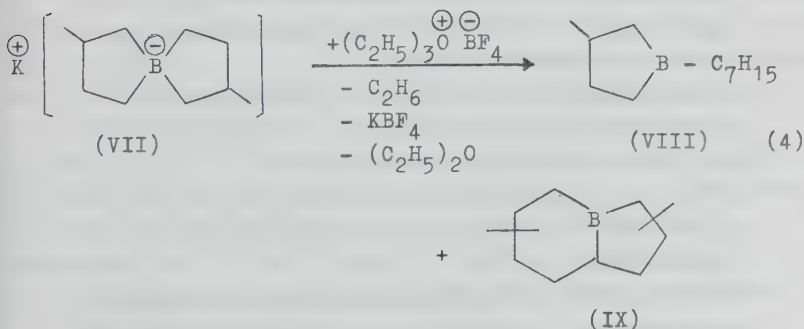
ammoniumhalogeniden und geeigneten Basen zu Yliden und Aminen.

Neben Benzylchlorid geben eine Reihe anderer Alkylierungsmittel das gleiche Bild der Umsetzung mit Boranatkomplexen²⁾.

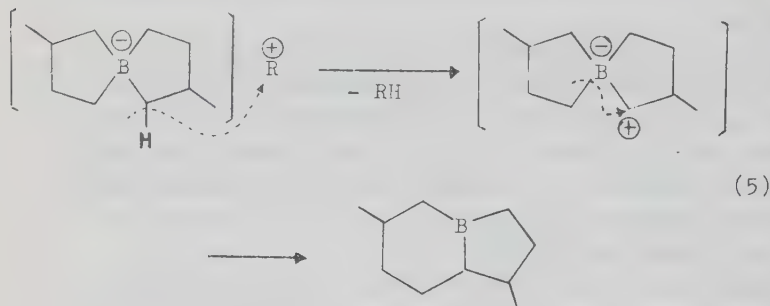
Äthyljodid, Propargylbromid, Benzhydrylchlorid und Triäthyloxoniumtetrafluoroborat reagieren mit Lithiumtetrabutylboranat - wenn auch verschieden leicht - unter Bildung von Lithiumhalogenid, Hydridion-abspaltung zum Kohlenwasserstoff und "Borylid", das sich in jedem Fall durch die genannte, offenbar sehr schnelle Umlagerung der Isolierung entzieht.

Besonders glatt verläuft die Umsetzung von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in Diäthyläther oder Methylenchlorid. Bei Raumtemperatur entwickelt sich spontan in rascher, schwach exothermer Reaktion Äthan in quantitativer Menge. Nach Abfiltrieren von ebenfalls in 100%iger Ausbeute gebildetem LiBF_4 und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt als Stabilisierungsprodukt des "Borylids" Dibutyl-octyl-4-bor, aus dem durch Hydroperoxidoxydation in alkalischem Medium n-Octanol-(4) in 75%iger Ausbeute isoliert werden kann.

Eine Anwendung zur Synthese von Borheterocyclen hat diese Reaktion bereits gefunden³⁾. Aus dem Spiroboranatkomplex (VII) und Oxoniumsalz entstehen zwei isomere Isopentylborolane (VIII) und vier isomere Dimethylborahydrindane (IX), die gaschromatographisch getrennt wurden.



Die Ringerweiterung (VII) $\longrightarrow$ (IX) geht eindeutig über die genannte Hydridabspaltung, die an allen vier α -Methylengruppen eintreten kann, und Umlagerung der "Borylid"-Zwischenstufe durch Alkylwanderung:



Die Ringöffnung zu zwei isomeren Isopentylborolanen entspricht der Nebenreaktion (3) beim Versuch mit Benzylchlorid.

Auch mit anderen Borkomplexen reagieren Alkylhalogenide in gleicher Weise:

Lithiumtetramethylboranat $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ liefert mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat neben LiBF_4 und Äthan Dimethyl-äthyl-bor in einer Ausbeute von 43% d.Th. Gleichzeitig und unabhängig von unseren Versuchen setzten P. Binger und R. Köster ^{3), 4)} $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ um mit Allylchlorid in p-Xylol. Unter Bildung von NaCl entsteht der Komplex aus Allylkation und Tetraäthylboranatanion, der sich auf drei Wegen umwandeln kann:

zu 60% verläuft die Abspaltung eines Hydridions. Es entsteht Propen und als Stabilisierungsprodukt des "Borylids" Diäthyl-2-butyl-bor.

zu 25% erfolgt Ablösung eines Äthylrestes vom tetraivalenten Bor. Es hinterbleibt Bortriäthyl und Penten-(1).

zu 15% tritt Reaktion ein mit dem Lösungsmittel p-Xylol. Es entstehen Äthan, Bortriäthyl und 1,4-Dimethyl-2-allyl-benzol.

Aus Lithiumtriphenyl-n-butylboranat $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{n-C}_4\text{H}_9$ und verschiedenen Alkylierungsmitteln dagegen entstehen in wenig übersichtlicher Reaktion keine Produkte, die eine "Borylid"-Zwischenstufe bestätigen⁵⁾. Es kommt vorwiegend zur auf Seite 4 genannten Nebenreaktion (3), d.h. Ablösung eines Phenyl- oder Butylanions und Reaktion mit dem Carboniumion des Alkylhalogenids zum entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Aus Natriumtrimethoxybenzylboranat $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und Oxoniumsalz konnte neben NaBF_4 als Reaktionsprodukt nur Äthyl-methyl-äther in geringer Menge isoliert werden⁶⁾.

2) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Monobromessigsäureäthylester:

In Fortführung der Untersuchungen über die Reaktion einer Reihe von Alkylhalogeniden mit $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ wurde zu Beginn dieser Arbeit auf der Suche nach besonders glatt reagierenden Alkylierungsmitteln Monobromessigsäureäthylester eingesetzt.

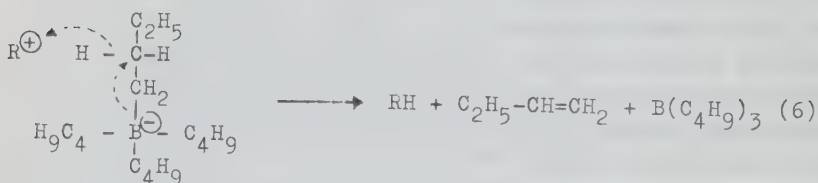
Beim Zutropfen einer ätherischen Lösung von Monobromessigsäureäthylester zur klaren Lösung von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in absolutem Diäthyläther im Molverhältnis 1:1 kommt bei Raumtemperatur spontan eine schwach exotherme Reaktion in Gang. Unter Abscheidung von LiBr (Ausbeute 80% d.Th.) entsteht durch Hydridabspaltung Essigsäureäthylester (Ausbeute 78,5%) und als Stabilisierungsprodukt des resultierenden "Borylids" Di-n-butyl-octyl-4-bor. Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid, Aufarbeitung durch Extraktion mit Äther und Destillation liefert daraus neben n-Butanol-(1) in einer Ausbeute von 84% d.Th. eine Fraktion isomerer Octanole, die vorwiegend aus n-Octanol-(4) und wenig n-Octanol-(3) sowie n-Octanol-(2) besteht.

In Spuren treten Capronsäureäthylester, Produkt der Nebenreaktion (3), und Buten-(1) auf; Kondensations- und Reduktionsprodukte des Essigesters entstehen nicht.

Bei fast allen Umsetzungen der verschiedenen Alkylierungsmittel mit Lithiumtetrabutylboranat entweicht in konstant kleiner Menge von 2 bis 5 % (bezogen auf den eingesetzten Komplex) Buten-(1) aus dem Reaktionsgefäß und wird beim Passieren des Gasstromes durch eine Waschflasche mit Brom/Chloroform als 1,2-Dibrombutan zurückgehalten.

Für seine Bildung scheidet eine thermische Zersetzung von Boranatkomplex oder Bortrialkyl aus, da beide bei der Temperatur des siedenden Äthers vollkommen beständig sind. Auch ein Zerfall der intermediären "Borylids" zu Bortributyl und Butylcarben und nachfolgender Stabilisierung des Carbens zum Olefin ist wenig wahrscheinlich.

Dagegen scheint die bereits von H.Jäger und G.Hesse¹⁾ vorgeschlagene Zersetzung des Carboniumkomplexes unter Hydrideliminierung am β -Kohlenstoffatom eine mögliche Ursache der Butenbildung. Sie erklärt auch das Auftreten von 2-Äthylhexanol-(1) bei den Versuchen mit Äthyljodid und Benzhydrylchlorid²⁾. Ähnlich dem Hofmannschen Abbau unter β -Eliminierung eines Protons nach einem bimolekularen Eliminierungsmechanismus E2 ist ein Zerfall des Boranats bzw. des " β -Borylids" in Bortrialkyl und Olefin denkbar.



Monobromessigsäureäthylester erweist sich damit neben Triäthylloxoniumtetrafluoroborat als dasjenige Reagens, das besonders leicht und schnell mit Tetraalkylboranaten die gewünschte Hydrideliminierung bewerkstelligt.

3) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Benzhydrylchlorid:

In Wiederholung und als Ergänzung zu der für die Diplomarbeit durchgeführten Umsetzung von $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ mit Benzhydrylchlorid wurde diese Reaktion weiter untersucht und gute Reproduzierbarkeit erreicht. Sie macht deutlich, daß das Benzhydrylkation infolge Resonanzstabilisierung der positiven Ladung bereits eine sehr abgeschwächte Fähigkeit als Hydridacceptor aufweist.

Beim Zutropfen einer Lösung von Benzhydrylchlorid zu einer schwach siedenden Lösung von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in absolutem Isopropyläther fällt ein farbloser feinkristalliner Niederschlag aus, der neben dem gesamten LiCl den sehr luft- und wasserempfindlichen Komplex aus Diphenylmethylikation und Tetrabutylboranatanion (X) enthält. Sein Anteil verringert sich mit zunehmender Reaktionsdauer.

Trennt man den Niederschlag von der schwach gelben Lösung ab, so läßt sich das Carboniumkomplexsalz dadurch nachweisen, daß es mit Wasser oder verdünnter wäßriger Lauge bei Berücksichtigung des durch Halogenbestimmung nach Volhard⁷⁾ ermittelten LiCl -Gehalts die theoretische Menge Benzhydrol bildet. Das Boranatanion zersetzt sich dabei zu Bortributyl und Butan (Reaktion 10).

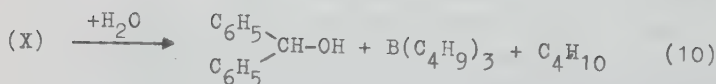
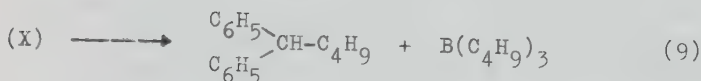
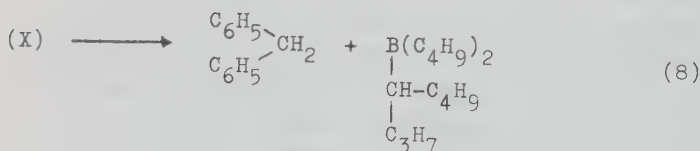
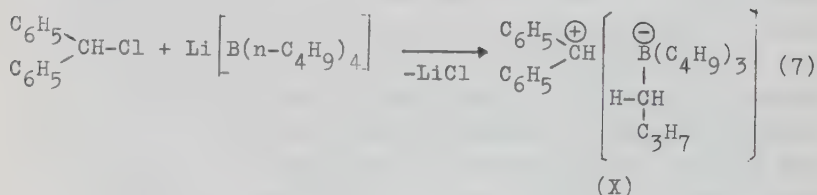
Bei der thermischen Zersetzung zwischen 120° und 200°C entstehen 1,1-Diphenylpentan (Ausbeute 51%), Diphenylmethan (Ausbeute 20%), sowie nach Oxydation der gemischten Boralkyle isomere Octanole (Ausbeute 17%).

Die Aufarbeitung der Lösung gibt diese Produkte in anderem Verhältnis: 1,1-Diphenylpentan wird hier in einer Ausbeute von 17,5% d.Th., Diphenylmethan zu 63% und Octanole werden zu 50% d.Th. isoliert.

Ein Vergleich zeigt, daß bei der Reaktion in Lösung die erwartete Hydridabspaltung (8), bei der thermischen Zersetzung die Ablösung eines ganzen Butylrestes (9) den Vorzug hat.

Die Abtrennung von LiCl aus dem Gemisch mit dem Carboniumboranatkomplexsalz (X) durch Extraktion eines Part-

ners mit einem geeigneten Lösungsmittel war nicht möglich auf Grund der Unlöslichkeit beider in nicht zersetzenden Solventien. Durch maßanalytische Halogen- und Borbestimmung konnte jedoch die quantitative Zusammensetzung gesichert und durch Reaktionen bestätigt werden.



4) Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylboranat mit Triphenylchlormethan:

Mit Triphenylchlormethan schließlich gewinnt die Nebenreaktion (3) völlig den Vorrang. Beim langsamen Zutropfen einer Lösung von Triphenylchlormethan oder Triphenylbrommethan zur siedenden Lösung von $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ in

Isopropyläther bildet sich an der Eintropfstelle zwar sofort ein farbloser Niederschlag, doch besteht dieser nur aus LiCl oder LiBr (Ausbeute 100%). Die Lösung färbt sich kurzzeitig orange-rot und es entweichen geringe Mengen Buten-(1) gasförmig.

Beim Destillieren der Lösung geht nach dem Lösungsmittel praktisch die theoretische Menge Bortributyl über. Im Rückstand bleibt 1,1,1-Triphenylpentan in einer Ausbeute von 89% d.Th.

Triphenylmethan und damit Dibutyl-octyl-bor entstehen nicht.

Wider Erwarten läßt sich unter gleichen Bedingungen wie beim Versuch mit Benzhydrylchlorid der intermediäre Komplex aus Triphenylmethylkation und Tetrabutylboratanion nicht isolieren.

Vergleichsweise bleibt aber auch der Carboniumkomplex aus Triphenylmethylkation und Tetraphenylboratanion in kaltem trockenen Diglyme in Lösung, wenn man Triphenylchlormethan und Natriumtetraphenylborat in Diglyme umsetzt. Bei 80 bis 100°C scheidet sich schnell NaCl ab und die Lösung färbt sich intensiv gelb-orange. Auf Zusatz von wenig Wasser zur filtrierten erkalteten, gefärbten Lösung fällt nach exothermer Reaktion Triphenylcarbinol aus.

5) Gesichtspunkte zur Eignung von Alkylierungsmitteln für die Reaktion mit Lithiumtetraalkylboranaten.

Die bisher genannten Umsetzungen zeigen, daß neben dem Lösungsmittel (meist Äther) die Art des Alkylierungsmittels für den Verlauf der Reaktion von entscheidender Bedeutung ist. Die Überlegung, welche Forderungen an ein Alkylhalogenid zu stellen sind, damit sowohl Lithiumhalogenidbildung als auch Hydridabspaltung glatt verlaufen, ergibt zwei Gesichtspunkte:

Einmal muß die Kohlenstoff-Halogenbindung leicht heterolytisch spaltbar sein, zum andern muß das dadurch ent-

stehende Carboniumion noch so reaktionsfähig sein, daß es sich begierig und schnell mit einem Hydridion vereinigt.

Beide Eigenschaften verlaufen in der Reihe Äthyljodid-Benzylchlorid - Triphenylchlormethan in entgegengesetzter Richtung.

Das Äthylkation $C_2H_5^+$ oder das durch Br^- -Eliminierung aus Bromessigester gebildete Kation $^+C_6H_5COOC_2H_5$ weisen keinerlei, Benzyl-, Diphenylmethyl- und Triphenylmethylcarboniumionen dagegen zunehmende Resonanzstabilisierung der positiven Ladung auf. In gleichem Gang gewinnt die Ablösung eines ganzen Butylrestes als Weiterreaktion des instabilen Carboniumkomplexsalzes Konkurrenzfähigkeit und Vorrang vor der Hydrideliminierung.

Wesentlich für Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus ist die aus dem Vergleich der Versuchsergebnisse klar folgende Tatsache, daß für die Hydridabspaltung trotz induktiver Lockerung der Wasserstoffatome an α -ständigen Methylengruppen in Tetraalkylboranaten ein aktives Carboniumion als Acceptor nötig ist. Fehlt ein solches, so kommt als Alternative die oben genannte Ablösung eines Liganden vom vierbindigen Bor zum Zuge.

6) Umsetzung von Lithium-tribenzyl-n-butyl-boranat mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat:

Die bisherigen Versuche wurden durchwegs mit symmetrischen Boranatkomplexen, d.h. solchen mit vier gleichen Gruppen am Zentralatom Bor, durchgeführt.

Es interessierte nun die Frage, ob in gemischten Lithium-tetraalkylboranaten mit verschiedenen Resten an Bor in Bezug auf Abspaltbarkeit des Hydridions und auf Wanderungsfähigkeit der einzelnen Gruppen typische Unterschiede festzustellen sind.

Die Ergebnisse der bekannten Umsetzungen solcher gemischter Boranatkomplexe waren nicht sehr ermutigend (vgl. Seite 7). Andererseits handelt es sich bei der auf Seite 5 genannten Reaktion von R.Köster (4) um die Umsetzung eines "gemischten" Spiroborolanat-Komplexes (VII) mit freilich nur geringen Unterschieden in den "Alkylgruppen". Uns sind auch keine Angaben über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion bekannt.

Charakteristischere Unterschiede ließ dagegen der gemischte Komplex Lithium-tribenzyl-n-butyl-boranat (XI) erwarten. Er wurde nach der inzwischen von R.Damico⁸⁾ überprüften Methode von J.R.Johnson, H.R.Snyder und M.G.van Campen⁹⁾ aus Bortribenzyl und Lithium-n-butyl in absolutem Petroläther unseres Wissens erstmalig dargestellt.

$\text{LiB}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{n-C}_4\text{H}_9$ ist eine völlig farblose, kristalline Substanz, äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, unter reinem Stickstoff jedoch gut haltbar. Es ist unlöslich in Petroläther und Cyclohexan, unzersetzt löslich in Äther und Gemischen aus Äther-Methylenchlorid ca. 1:10.

Da bei der Darstellung des obigen Komplexes die Temperatur stets unter 40°C gehalten wurde, darf wohl auch eine teilweise "Symmetrierung" zu Teträbenzylboranat und Tetrabutylboranat (3:1), wie sie in gemischten Komplexen oberhalb 100°C relativ schnell eintritt, ausgeschlossen werden.

Am gemischten Komplex $\text{LiB}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{n-C}_4\text{H}_9$ (XI) mußte sich erweisen, ob in Bezug auf Hydridabspaltung und Wanderungsfähigkeit Butyl- oder Benzylgruppe bevorzugt ist.

Bei einer Hydrideliminierung aus der Butylgruppe (11a) bleiben zur Wanderung nur Benzylgruppen übrig; es sollte durch eine solche Umlagerung Dibenzyl-(1-phenyl)pentyl-(2)-bor (XIV) und daraus n-Propylbenzylcarbinol (XVII) entstehen.

Findet Hydridabspaltung an einer Benzylgruppe statt (11b), können sowohl Butyl- als eine weitere Benzylgruppe wandern. Im ersten Fall ist Dibenzyl-(1-phenyl)pentyl-(1)-bor (XV) und daraus Phenyl-n-butylcarbinol (XVIII), im zweiten Fall Benzyl-n-butyl-(1,2-diphenyl)äthyl-(1)-bor (XVI) und daraus Phenyl-benzylcarbinol (XIX) zu erwarten.

Bei der Umsetzung des analysenreinen Komplexes mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat (als einem der wirksamsten Hydridacceptoren) entsteht in Äther oder Methylenchlorid sofort LiBF_4 und Äthan, beide fast quantitativ, und ein gemischtes Bortrialkyl, das bei der vorsichtigen Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in THF und anschließender Destillation außer Benzylalkohol eine Fraktion isomerer Carbinole $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ in einer Ausbeute von 73% d.Th. liefert.

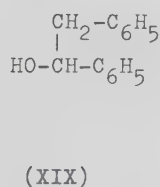
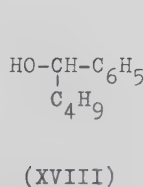
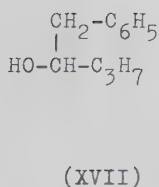
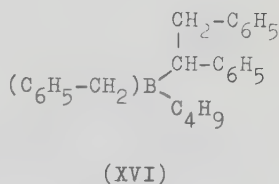
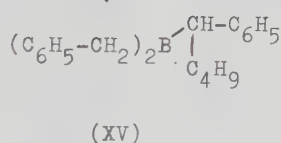
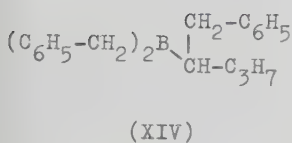
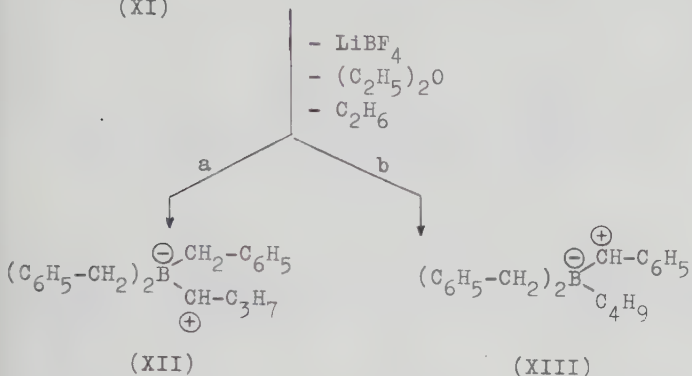
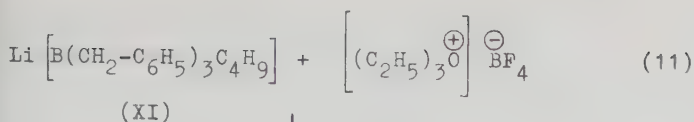
Nach dem Infrarot-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus Benzyl-n-propyl-carbinol (XVII) und Phenyl-n-butyl-carbinol (XVIII), in dem ersteres stark überwiegt. Doch sind die IR-Spektren der authentischen Vergleichspräparate zu ähnlich, um eine sichere quantitative Aussage machen zu können (Fig.1-4).

n-Butanol entsteht in Spuren und stammt aus nicht umgesetztem Ausgangskomplex; Phenyl-benzyl-carbinol (XIX) wird nicht gebildet; es konnte im harzigen Rückstand der Destillation nicht nachgewiesen werden.

Zur Charakterisierung wurden Versuchs- und Vergleichs-carbinole mit dem gelben Komplex aus CrO_3 und Pyridin zu den Ketonen oxydiert ¹⁰⁾ und deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone an Kieselgel G (nach Stahl) auf der Dünnschichtplatte getrennt.

Das Chromatogramm des Versuchsgemisches zeigt zwei Hauptflecken, deren R_f -Werte in Cyclohexan/Benzol 10:1 und Benzol/Chloroform 5:1 als Laufmittel mit denen der Vergleichssubstanzen genau übereinstimmten (Fig.5).

Es liegt demnach ein Gemisch der Hydrazone von Benzyl-n-propyl-keton und Phenyl-n-butyl-keton vor. Ein sehr



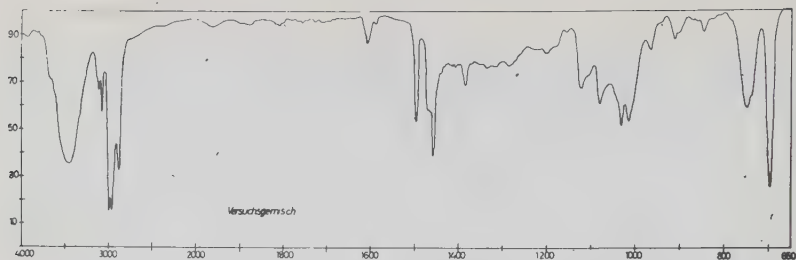


Fig.1 IR-Spektrum Versuchsgemisch, 100% Film, kapillar

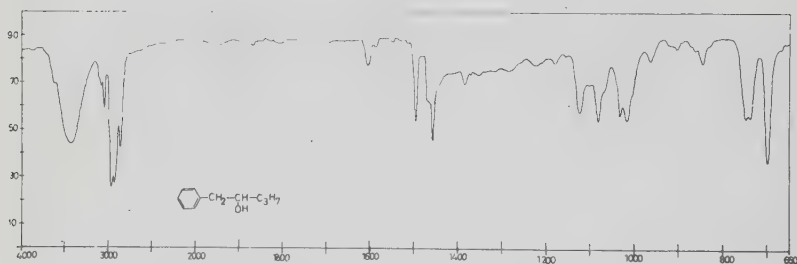


Fig.2 IR-Spektrum (XVII), 100% Film, kapillar

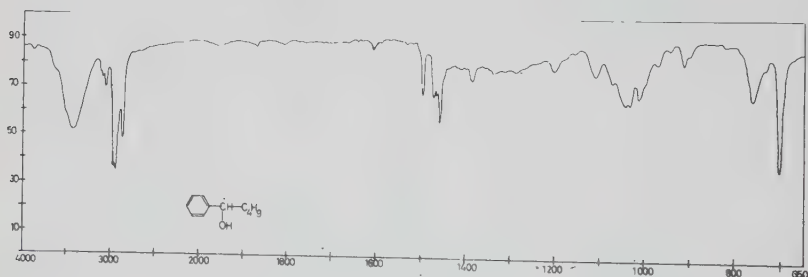


Fig.3 IR-Spektrum (XVIII), 100% Film, kapillar

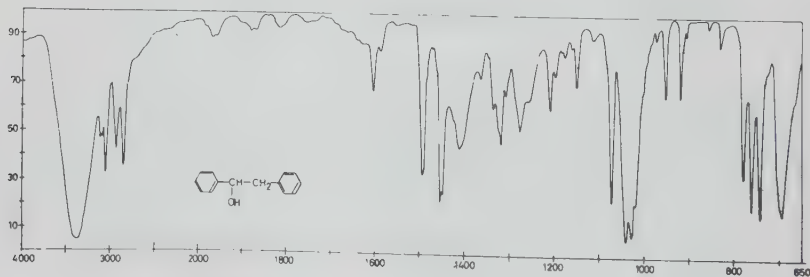


Fig.4 IR-Spektrum (XIX), 2,0 mg in 1 g KBr

schwacher dritter Fleck im Versuchsgemisch erscheint auch in einer der Vergleichsproben und zeigt wahrscheinlich ein Produkt weitergehender Oxydation an.

Die quantitative Zusammensetzung des Carbinolgemisches läßt sich durch gaschromatographische Analyse ermitteln. (Einzelheiten siehe Seite 81). Sie ergibt:

- 85,0% Benzyl-n-propyl-carbinol (XVII) und
- 15,0% Phenyl-n-butyl-carbinol (XVIII).

Unter der Voraussetzung, daß durch die Oxydation samt Aufarbeitung das ursprüngliche Bild nicht unzulässig verzerrt wird, läßt sich dieses Ergebnis wie folgt interpretieren:

Hydridabspaltung an der Butylgruppe ist sehr stark bevorzugt. Da es offenbar nicht zur Ablösung eines Butylrestes unter Bildung von Buten oder n-Hexan - beide werden nicht gefunden - kommt, bleibt als Alternative nur die Wanderung eines Benzylrestes zu (XIV).

Geht man weiter davon aus, daß bei den angewandten Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung des gemischten Boralkyls (XIV) zu (XV) eintritt¹¹⁾, so bedingt die Bildung von Phenyl-n-butyl-carbinol (XVIII) andererseits auch eine Hydridabspaltung aus einer Benzylgruppe und Wanderung des Butylrestes.

Bei der Pinakol-Umlagerung¹²⁾ werden Ort der OH-Abspaltung und wandernde Gruppe ausschließlich durch die relative Stabilität der beiden möglichen Carboniumionen bestimmt, die durch Hydroxyleliminierung entstehen können. So wandert bei der Umlagerung des 1,1-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,2-äthandiols mit starker Säure eine Methylgruppe, weil die positive Ladung am zweifach phenylierten Kohlenstoffatom resonanzstabilisiert ist.

Aus eben diesen Gründen sollte auch in unserem Fall die Hydridabspaltung an einer Benzylmethylengruppe gegenüber der an der Butylgruppe begünstigt sein.

Auf der anderen Seite kann der Benzolring auch die vom

Zentralatom Bor ausgehende, infolge des induktiven Effektes auf die α -ständigen Kohlenstoffatome verteilte negative Partialladung aufnehmen. Er erschwert damit eine Hydridabspaltung am Benzylrest, so daß sie auf die Butylgruppe ausweicht und das genannte Übergewicht bekommt.

Kommt sie dennoch zustande, so wandert der Butylrest und nicht eine Benzylgruppe.

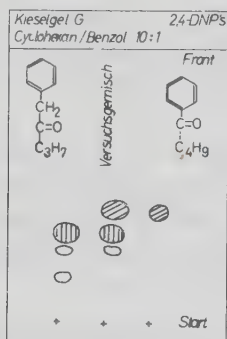


Fig.5

7) Vergleichende kurze Darstellung der Bildung und der interessierenden Reaktionen von Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelyliden.

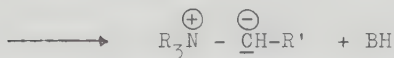
Die quartären Tetraalkylammonium- und Phosphoniumsalze, sowie bestimmte Trialkylsulfoniumverbindungen gehören zu den onium-Komplexen, in denen vom positiv geladenen Zentralatom ausgehend, infolge eines rein induktiven Effektes eine gesteigerte Protonenbeweglichkeit am α -Kohlenstoffatom auftritt¹³⁾.

Durch α -Eliminierung eines Protons mittels geeigneter Basen entstehen Ylide (12), Zwitterionen, in denen zwischen dem Carbanion-Kohlenstoffatom und dem onium-

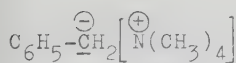
Heteroatom eine homöopolare Bindung (-yl) und eine Ionenbeziehung (-id) besteht¹⁴⁾.



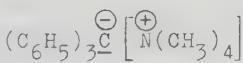
(XX)



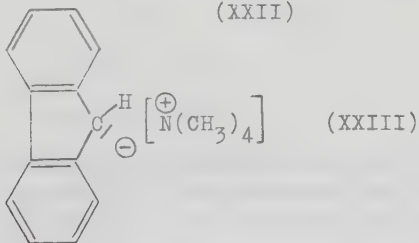
Vertreter der Zwischenstufe (XX) sind die von W.Schlenk und J.Holtz¹⁵⁾ dargestellten, nicht ganz beständigen Ammonsalze (XXI) und (XXII), sowie das sehr stabile Fluorenyltetramethylammonium (XXIII) von G.Wittig und Mitarbeitern¹⁶⁾.



(XXI)



(XXII)



In diesen Fällen reicht die Protonenaffinität der Base 'Carbanion' nicht aus, um aus einer N-Methylgruppe ein Proton abzuspalten.

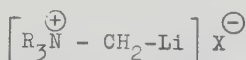
Das wesentlich stärker basische Phenylanion aus Phenyl-lithium dagegen entfernt das Proton glatt und es entsteht Trimethylammonium-methylid¹⁷⁾.

Von den möglichen Folgereaktionen dieser -Eliminierung an quartären Ammoniumsalzen seien hier folgende genannt:

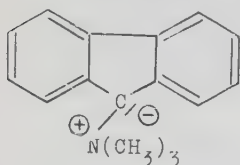
a) Bildung stabiler Ylide.

Trimethylammoniummethyloid und ähnliche Ylide sind nur in Gegenwart von Lithiumhalogenid stabil. Trennt man es ab, zerfällt das Methyloid.

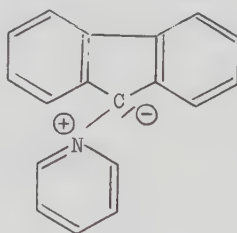
Neuere Untersuchungen sprechen für die Struktur eines metallierten Ammoniumhalogenids¹⁸⁾:



Salzfrei stabil sind das ockergelbe Trimethylammonium-9-fluorenylid (XXIV)¹⁹⁾ und das tiefblaue Pyridinium-9-fluorenylid (XXV), in denen eine gute Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung gegeben ist²⁰⁾.



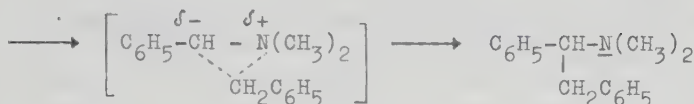
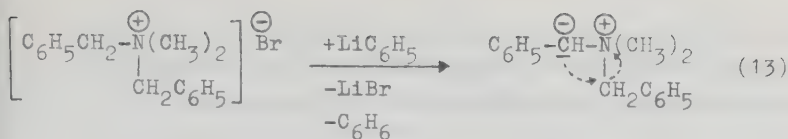
(XXIV)



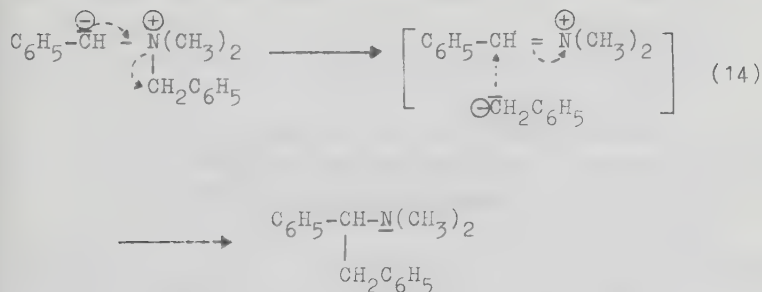
(XXV)

b) Stevens-Umlagerung (Ylid-Amin-Isomerisierung).

Sie gehört zu den bekanntesten Umlagerungen, die über carbanion-artige Zwischenstufen verlaufen²¹⁾ und ist des öfteren untersucht worden. Nach Arbeiten von G.Wittig und Mitarbeitern²²⁾ sowie J.H.Brewster und H.W.Kline²³⁾ gleitet dabei ein Benzylrest kationisch über einen Dreiring-Übergangszustand zum anionisierten Kohlenstoff ohne das Valenzfeld des Ylidmoleküls zu verlassen, oder anders ausgedrückt: das negativ geladene Kohlenstoffatom als angreifendes Reagens löst den Benzylrest vom Stickstoff ab im Zuge einer inneren nucleophilen Substitution S_N1 :



Neueren stereochemischen Untersuchungen von E.F. Jenny und J. Druey²⁴⁾ zufolge verläuft diese Umlagerung jedoch wie die verwandte Wittig-Umlagerung der Benzyl- und Allyläther²⁵⁾ nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus ab, wobei der eliminierte Benzylrest mit seinem Elektronenpaar als Carbanion wandert und sich dann nucleophil an das vorher negative Kohlenstoffatom addiert:



c) Zerfall in tertiäres Amin und Carben.

V. Franzen und G. Wittig²⁶⁾ beobachteten, daß bei der Einwirkung von Natriumphenyl auf in Cyclohexan suspendiertes Tetramethylammoniumbromid in Ausbeuten von 5-18% d. Th. Bicyclo[4.1.0]heptan entsteht neben Trimethylamin. In Abwesenheit von Olefin bildet sich durch thermische Zersetzung des Methyld-LiX-Komplexes Trimethylamin und Polymethylen²⁷⁾.

Stickstoffylide vermögen demnach in tertiäre Amine und in Methylene, sprich Carbene, zu zerfallen. Letztere reagieren, falls kein anderer Acceptor vorhanden ist, mit einem weiteren Ylidmolekül zu Polymethylen, oder sie können mit Olefinen, auch mit Triphenylphosphin abgefangen werden.

Fluorenylide und $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}} - \overset{-}{\text{CH}} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$ ²⁸⁾ zeigen diesen Zerfall ebenfalls.

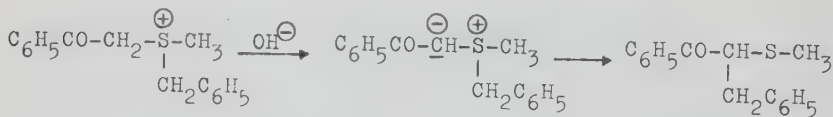
d) Phosphor- und Schwefelylide.

Beim nächsthöheren Homologen des Stickstoffs, dem Phosphor, führt die Einwirkung von starken Protonen-acceptoren auf geeignete Phosphoniumverbindungen zu analogen Yliden ²⁹⁾.

Wegen der Fähigkeit des Phosphors, sein Valenzelektronen-octett zu überschreiten, überwiegt in den Phosphoryliden die mesomere Ylenstruktur mit einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung.

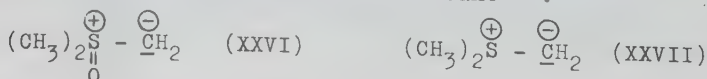


Ylide des Schwefels erhält man auf gleiche Weise durch Reaktion bestimmter Sulfoniumsalze mit Basen ³⁰⁾. Auch sie unterliegen einer Stevens-Umlagerung: ³¹⁾



(15)

Andererseits wurde auch Methylenübertragung durch nucleophilen Angriff an einer polaren Doppelbindung gefunden. Dimethylsulfoxonium-methylid (XXVI) ³⁰⁾ und Dimethylsulfonium-methylid (XXVII) geben mit bestimmten Ketonen in glatter Reaktion Oxirane ³²⁾.



8) Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von Tetraalkylboranaten mit Alkylierungsmitteln.

Die vierzähligen Tetraalkylboranate gehören entsprechend der Zugehörigkeit des Elements Bor zur 3. Hauptgruppe des Periodensystems zu den at-Komplexen mit negativ geladenem Zentralatom. Der induktive Effekt bewirkt hier im Gegensatz zu den onium-Komplexen eine anionische Lokierung des Wasserstoffs am α -Kohlenstoffatom, begünstigt seine Abspaltung als Hydridion¹³⁾.



Diese primär theoretisch erarbeitete These findet beweiskräftige Bestätigung durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen, die von R.Damico⁸⁾ an $\text{LiB}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ und anderen Boranatkomplexen durchgeführt wurden.

Danach zeigen die zum Bor α -ständigen Methylengruppen ihre symmetrische C-H-Valenzschwingung erheblich erniedrigt bei 2770 cm^{-1} (normale CH_2 -Gruppen absorbieren bei 2850 cm^{-1} und darüber). Im kernresonanzspektrum erscheinen die Signale dieser Methylenprotonen jenseits des äußeren Standards Tetramethylsilan (10ppm) bei 10,3 ppm im Tetrabutylboranat und 10,5 ppm im Tetraäthylboranat. Diese Verschiebung nach höheren Feldstärken ist typisch für Methylenprotonen in unmittelbarer Nachbarschaft zu negativer Ladung und in der Bindung an Metalle.

α -Eliminierung eines Hydridions unter dem Einfluß geeigneter Hydridacceptoren, z.B. Alkylkationen aus Alkylhalogeniden, sollte folgerichtig in Analogie zur Reaktion von Tetraalkylammoniumhalogeniden mit Phenyllithium über einen Carbonium-tetraalkylboranatkompex zu einem inversen Ylid führen, in dem das Boratom die negative, ein α -Kohlenstoffatom die positive Ladung trägt.

An der Richtigkeit dieser Vorstellung ist nach den bisher bekannten Untersuchungsergebnissen auf diesem Gebiete nicht mehr zu zweifeln. Zu fragen bleibt lediglich, inwieweit die "Borylid"-Struktur wirklich Gewicht hat.

Das Energieprofil von Reaktionen, die über eine Zwischenstufe verlaufen, ist in Figur 6 angegeben:³³⁾

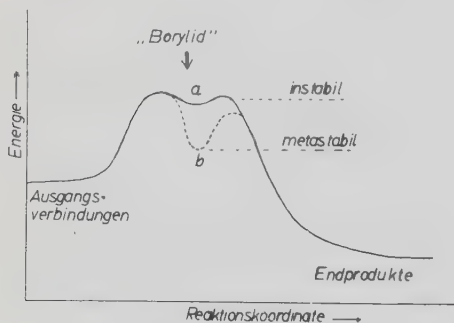


Fig.6

Es liegt an der Tiefe des Tales zwischen a) und b), ob das "Borylid" im Falle a) von einem Übergangszustand experimentell nicht mehr unterschieden oder im Falle b) als metastabile Zwischenstufe isoliert werden kann.

Bei allen bisher besprochenen Umsetzungen konnte in den gemischten Boralkylen nur das Umlagerungsprodukt des "Borylids" gefaßt werden. Lithiumhalogenidbildung und Hydrideliminierung waren in allen Fällen eingetreten.

Bei den Versuchen mit Benzylchlorid und Benzhydrylchlorid trat die Ablösung eines ganzen Restes vom Bor zunehmend in Konkurrenz zur gewünschten "Borylid"-Reaktion.

Beim Triphenylchlormethan schließlich reicht die Acidität des Triphenylmethylcarboniumions nicht aus, um eine

schnelle Hydridabspaltung zu bewerkstelligen. Der Komplex aus Tritylkation und Tetrabutylboranatanion zersetzt sich praktisch in einer irreversiblen umgekehrten Bildungs- d.h. Quaternierungsreaktion zu Bortributyl und 1,1,1-Triphenylpentan.

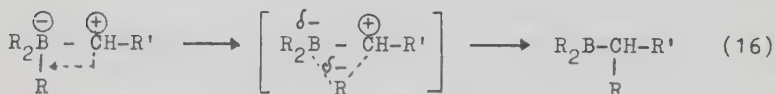
Versuche, das intermediäre "Borylid" durch Reaktion mit einer Carbonylgruppe abzufangen, brachten keinen Erfolg²⁾. Die zugesetzten Carbonylverbindungen Aceton und Benzophenon wurden unverändert bzw. im Falle Aceton bei der Reaktion mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat als Alkylierungsmittel teilweise in Form von Selbstkondensationsprodukten zurückgewonnen. Die Reaktion selbst ließ sich nicht beeinflussen.

Bei der Umlagerung der "Borylide" zu gemischten Bortrialkylen drängt sich trotz der umgekehrten Ladungsverteilung wiederum ein Vergleich zur Chemie der Stickstoffylide auf, nämlich zur Stevensumlagerung. Ein entsprechender Mechanismus wäre naheliegend. Auch dort war die Ylidstufe zunächst übersehen und von der Reaktion übersprungen worden, weil man zur Umsetzung mit Tetraalkylammoniumsalzen ungeeignete Basen einsetzte.

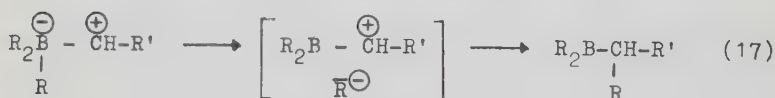
Einen zweifellos wichtigen Beitrag zum Borylid-Problem und zur Frage des Umlagerungsmechanismus stellen die im Abschnitt B behandelten Arbeiten von D.S.Matteson und R.W.H.Mah³⁴⁾ dar. Die Autoren kommen bei ihren Untersuchungen an α -Halogenboranen auf das gleiche Problem, ohne allerdings eine letztlich schlüssige Aussage machen zu können.

Solange keine gezielten Untersuchungen des Reaktionsmechanismus vorliegen - Ansatzpunkt könnte die von H.Witte⁶⁾ vorgeschlagene Einführung optisch aktiver Gruppen am Bor sein - sind folgende grundsätzlichen Möglichkeiten zu diskutieren:

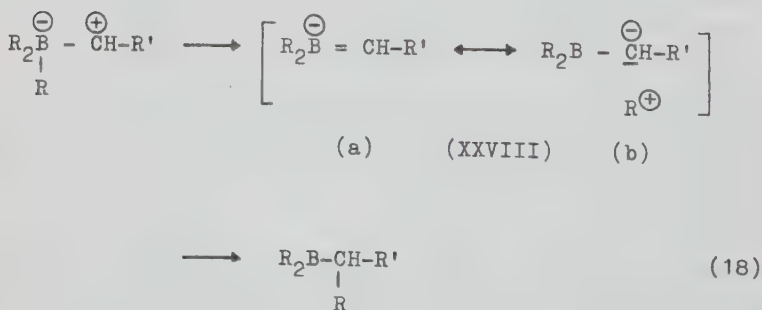
- a) Im gebildeten "Borylid" verdrängt das positive Kohlenstoffatom in einer inneren elektrophilen Substitution das Bor von einer Alkylgruppe:



- b) Eine Alkylgruppe löst sich samt Elektronenpaar vom tetravalenten Boratom und wandert anionotrop an das positive Zentrum im Sinne einer nucleophilen Anlagerung:



- c) Im "Borylid" wird durch Ausbildung einer B=C-Doppelbindung ein Alkylkation eliminiert und anschließend elektrophil an die mesomere Form (XXVIII b) des negativen Rumpfes addiert:

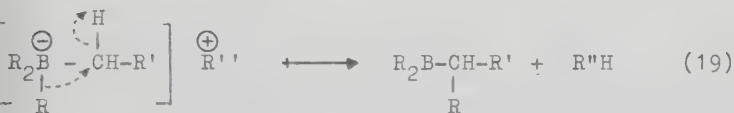


In Verbindungen des dreibindigen Bors wurde diese Tendenz zur Ausbildung einer B=C-Doppelbindung festgestellt³⁵⁾. Auf Grund eines mesomeren Effektes

vermag das Boratom zur Auffüllung seiner Oktett-lücke π -Elektronen aus ungesättigten Systemen anzu-
ziehen:



- d) In einem Einschrittmechanismus könnte infolge Pola-
risierung der negativen Ladung im symmetrischen
Tetrabutylboranation unter der Wirkung des Alkyl-
kations eine Verdrängung des Hydridions durch einen
partiell negativierten Alkylrest geschehen, ohne daß
es zur Bildung der "Borylid"-Zwischenstufe kommt:

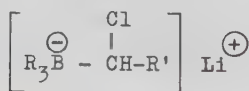


Unter den Produkten der thermischen Zersetzung von
 $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ wurden kürzlich neben LiH auch kleine
Mengen Dibutyl-octyl-bor gefunden³⁶⁾. Möglicherweise
wird bei der angewandten Temperatur ein Hydridion
als Folge von Asymmetrie der Ladungsverteilung im
Boranation so gelockert, daß das positive Lithium-
ion seine Abspaltung bewirkt.

Allerdings sollte gerade hier die Hydrideliminierung
aus ein und demselben Komplex von der Art des Alkyl-
lierungsmittels, d.h. vom Alkylkation ziemlich un-
abhängig sein, was den Versuchsergebnissen wider-
spricht.

B) Borylide durch Umsetzung von α -Halogenboranen mit metallorganischen Verbindungen.

Wie Seite 20 erwähnt, werden eine Reihe von Stickstoffyliden durch LiCl dadurch stabilisiert, daß sich die Struktur eines metallierten Ammonsalzes ausbildet. Auch bei den "Boryliden" ist ein analoger Einbau von LiCl denkbar. Es müßte dadurch Lithium-trialkyl- α -halogenalkyl-boranat (XXIX) entstehen. Bei den Umsetzungen (Teil A) von Lithiumtetraalkylboranaten mit Alkylhalogeniden wurden jedoch keine Anzeichen der Existenz eines solchen maskierten Ylids beobachtet, obwohl LiCl oder LiBr anwesend waren.



(XXIX).

Einen solchen Komplex kann man sich auch aufgebaut denken aus einem α -Halogenalkylboran und Quaternisierung mit Lithiumalkyl. Er sollte das Halogen in besonders gelockerter Form enthalten, vielleicht spontan LiCl abspalten unter Bildung von "Borylid", das sich in bekannter Weise stabilisieren könnte.

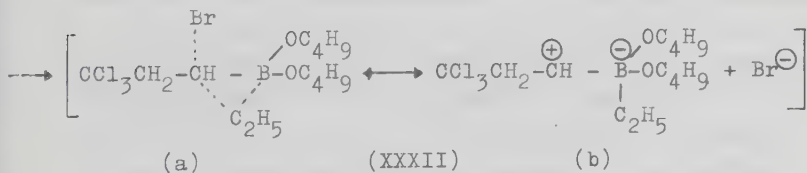
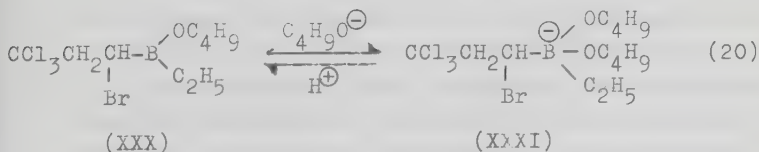
Nach Arbeiten von P. Binger und anderen sind 4-Halogenalkylborane beständige, destillierbare Verbindungen, während 3-Halogenalkylborane sehr leicht bei der Einwirkung von Basen (NaOH im wäßrigen Medium, besser Alkalimetallhydride oder -alkyle in Form der Komplexe mit BR_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$, usw. in organischen Lösungsmitteln) unter Abspaltung des halogenhaltigen Restes vom Bor den Cyclopropanring bilden³⁷⁾.

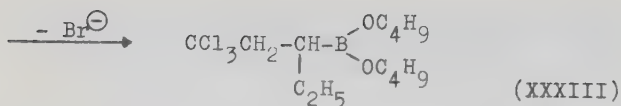
2-Halogenalkylborane dagegen sind instabil und zerfallen bereits bei Raumtemperatur in Alkylborhalogenide und Olefine.

α -Halogenalkylborane schließlich sind bisher nicht zugänglich. Nur einige spezielle Verbindungen mit einem Halogen in α -Stellung wurden dargestellt z.B. durch lichtkatalysierte Umsetzung von Cl_3CBr mit Vinylboranen oder Vinylborsäureestern.

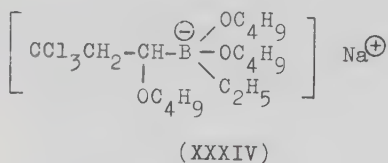
D.S.Matteson und R.W.H.Mah³⁴⁾ kommen bei ihren Untersuchungen solcher α -Halogenalkylborate zu genau der eingangs genannten Reaktion. Bei der Umsetzung von (XXX) mit Natriumbutylat in Butanol tritt Bromid aus und es entsteht das Alkylborat (XXXIII), für dessen Bildung die Autoren folgenden Mechanismus angeben:

In einem ersten Schritt addiert sich die Lewis-Base Butylatanion an die Elektronenlücke des dreibindigen Bors und es entsteht das Anion (XXXI) mit tetravalentem Bor. Abgesehen davon, daß zwei der vier Reste am Bor Alkoxygruppen sind, zu deren Abspaltung infolge der energiereichen B-O-Bindung je 30-40 Kcal/Mol³⁸⁾ mehr an Energie aufzubringen sind als bei einer normalen B-C-Bindung, entspricht dieses Anion dem des geforderten Komplexes (XXIX). Es verliert in einem zweiten Schritt das Brom als Bromidion. Gleichzeitig erfolgt Alkylwanderung, wobei der aktivierte Zwischenzustand (XXXIIa) respektive die Stufe des "Borylids" (XXXIIb) durchlaufen wird.





Als Argument gegen die "Borylid"-Zwischenstufe ist zu werten, daß weder Butylat noch Lösungsmittel Butanol an den durch den Bromidaustritt positiv gewordenen Kohlenstoff angelagert werden, bevor die Umlagerung stattfindet. Die Verbindung (XXXIV) wird nicht gefunden.



C) Borylide aus Bortrialkylen und Diazoverbindungen.

Eine weitere Möglichkeit, die zur Synthese von "Boryliden" herangezogen werden könnte, zeigt die von vielen Autoren untersuchte Reaktion katalytischer Mengen Bortrialkyl mit Diazomethan auf³⁹⁾.

Sie beginnt sicher mit der Koordination des nucleophilen Kohlenstoffatoms im Diazomethanmolekül an der Elektronenlücke des Boralkyls. Stickstoffabspaltung liefert die "Borylid"-Zwischenstufe, die durch Anlage eines weiteren Diazomethanmoleküls an den Carboniumkohlenstoff im "Borylid" oder wahrscheinlicher nach Umlagerung des "Borylids" an die nun wieder freie Lücke des gemischten Boralkyls durch stete Wiederholung unter Kettenverlängerung zu Polymethylen weiterreagiert.

J. Goubeau und K. H. Rohwedder⁴⁰⁾ isolierten bei der Reaktion von Diazomethan mit einem Überschuß an Bortrifluorid in sehr guten Ausbeuten Difluor-fluormethyl-bor, unzweifelhaft das Umlagerungsprodukt des primären "Borylids".

D) Borylide durch Anlagerung von Carbenen an Bortrialkyle.

Vom gleichen Grundgedanken ausgehend wie in Abschnitt C) besteht ein anderer Weg zur Darstellung von "Boryliden" darin, an die Oktettlücke von Boralkylen Derivate des zweibindigen oder formal zweibindigen Kohlenstoffs anzulagern.

Der Zerfall von Stickstoffyliden in tertiäre Amine und Methylen (Seite 21) und umgekehrt die Addition verschiedener Carbene an Amine zu Yliden⁴¹⁾ zeigt, daß sie als Anlagerungsprodukte von Carbenen an Amine aufgefaßt werden können.

Auch Triphenylphosphin reagiert mit Methylenen zu Phosphorylenen⁴²⁾.

Definitionsgemäß⁴³⁾ ist in Carbenen der Carbenkohlenstoff mit zwei Gruppen durch kovalente Bindungen verbunden. Er besitzt außerdem zwei nichtbindende Elektronen, die antiparallelen Spin (Singulett-Zustand) oder parallelen Spin (Triplett-Zustand) haben können. Demzufolge kann man Triplett-Carbene als Diradikale auffassen mit zwei ungepaarten Elektronen am gleichen Kohlenstoff.

Singulett-Carbene sind eine Spezies mit Elektronenmangel vergleichbar den Carboniumionen. Andererseits besitzen sie ein nichtbindendes Elektronenpaar vergleichbar dem von Carbanionen.

Der elektrophile oder nucleophile Charakter von Singulett-Carbenen hängt daher entscheidend ab von der Fähigkeit benachbarter Gruppen, vom Carben-Kohlenstoffatom Elektronen wegzuziehen oder es mit Elektronen zu versorgen.

Zur Anlagerung an Boralkyle kommen nur Carbene mit nucleophiler Reaktionsfähigkeit in Frage.

1) Auswahl an nucleophilen Carbenen.

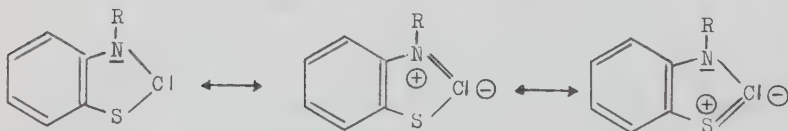
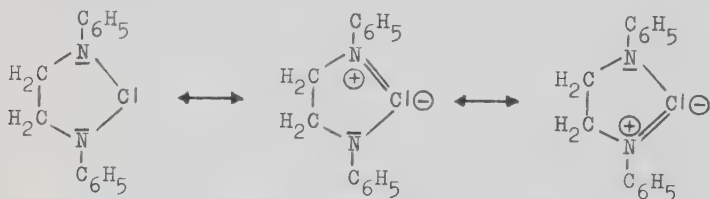
In letzter Zeit wurden zahlreiche Arbeiten bekannt, in denen eindeutig nucleophile Carbene beschrieben werden.

Beispiele: Diphenylcarben,
Diphenylencarben 44).

Besonders in solchen, die elektronenreiche α -Heteroatome enthalten, beeinflußt die Resonanz mit dem elektronenarmen Carben-Kohlenstoff grundlegend die Reaktivität dieser Verbindungen.

Als Beispiele seien angeführt:

Aminocarbene: 45)



Alkoxy- und Aryloxy-carbene: 46)



Alkyl- und Arylthiocarbene: 47)



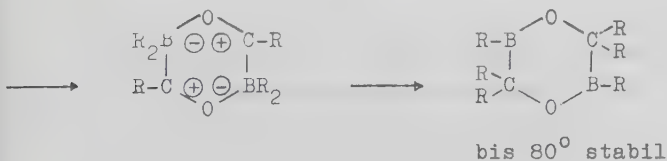
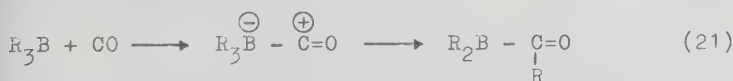
Sie können nicht mehr mit normalen Olefinen, sondern infolge stark herabgesetzter Elektrophilie nur noch mit besonders elektronenreichen Doppelbindungen z.B. von Enaminen und Ketenacetalen, sowie mit Triphenylphosphin und, wie im folgenden Teil dieser Arbeit am Beispiel des "Wanzlick-Carbens" gezeigt wird, sogar mit Boralkylen abgefangen werden.

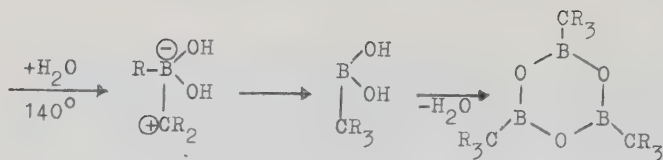
Sind die Heteroatome zum "divalenten" Kohlenstoff doppelt gebunden, genügt die Resonanzenergie, um Isonitrile, Knallsäurederivate und Kohlenmonoxid zu stabilen Verbindungen zu machen. Sie zeigen keinerlei elektrophile Reaktivität mehr, verhalten sich vielmehr mehr oder weniger nucleophil.

2) Bisher bekannte Umsetzungen solcher "Carbene" mit Boralkylen.

Einige der stabilen dieser nucleophilen Carbene wurden bereits mit Alkylboranen umgesetzt. An die Adduktbildung schließt sich in fast allen Fällen eine Folge von Umlagerungen an. Die isolierten Reaktionsprodukte erlauben jedoch eindeutige Rückschlüsse und bestätigen damit die Erwartungen klar.

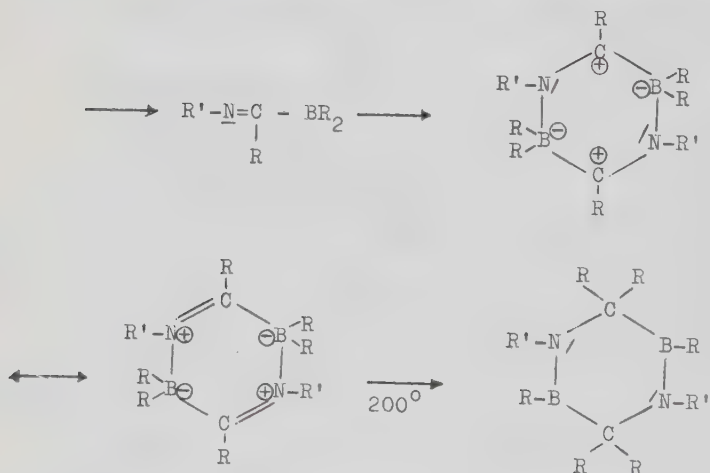
M.E.D.Hillman⁴⁸⁾ gibt für die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Bortrialkylen im Autoklaven bei 1000 atm CO-Druck folgenden Verlauf an:





Bei der Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid erhält er daraus die tertiären Carbinole $\text{HO}-\text{CR}_3$ in Ausbeuten bis 96%.

H. Witte findet bei der Umsetzung von Isonitrilen mit Boralkylen in Äther ebenfalls 1:1-Addition und anschließende Stabilisierung unter Ringbildung:⁶⁾

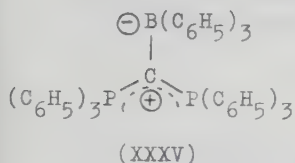


Umfangreiche Arbeiten von J. Casanova jr. und Mitarbeitern bestätigen und vervollständigen das Bild dieser interessanten und vielstufigen Reaktionsfolge⁴⁹⁾.

G. Bittner konnte mit Bortriphenyl und verschiedenen Isonitrilen die 1:1-Addukte fassen und sie nachträglich

umlagern und dimerisieren zum Ring⁵²⁾.

Zusammen mit dem schon 1937 von A.B.Burg und H.J. Schlesinger beschriebenen Borincarbonyl⁵⁰⁾ und einigen neuen Betainen von der Art der Verbindung (XXXV)⁵¹⁾ sind diese Isonitriladdukte der Bortrialkyle als die bisher in Substanz bekannten "Borylide" zu bezeichnen.



Zu prüfen ist jedoch, ob die "Borylid"-Struktur am Grundzustand des Moleküls überhaupt noch beteiligt ist.

Diese Frage ist in jedem Fall zu stellen, wo durch die Nachbarschaft eines elektronenliefernden Heteroatoms eine

Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung gesucht und erreicht wird.

Infrarotmessungen an den Bortriphenyl-Isonitril-1:1-Addukten⁵²⁾ ergeben um 2250 cm^{-1} eine gegenüber den Isonitrilen um rund $110\text{--}120 \text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschobene $\text{N}^+ \text{---} \text{C}^-$ Bande und zeigen damit, daß die $\text{N}^+ \text{---} \text{C}^-$ Struktur kaum beteiligt ist.

Umsetzung von Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] mit Bortrialkylen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das von H.W.Wanzlick und Mitarbeitern beschriebene Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] (XXXVI)⁴⁵⁾ zur Reaktion mit Boralkylen eingesetzt, das nach den ersten Angaben der Autoren in der Hitze zu zwei Molekülen "Wanzlick-Carben" (XXXVII) spalten und, wie eine Reihe von Umsetzungen mit H-aciden Verbindungen zeigt⁵³⁾, eindeutig nucleophil reagieren sollte.

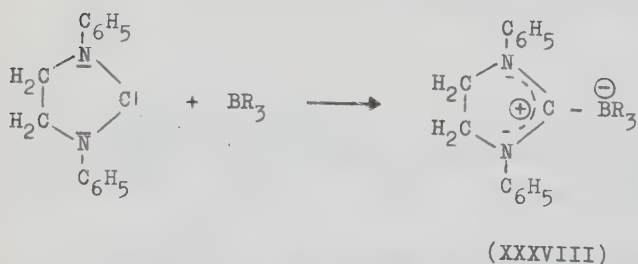
Es ähnelt in seiner Struktur den Isonitrilen mit einer

über zwei Stickstoffatome möglichen Resonanzstabilisierung der positiven Ladung im mesomeren Zwitterion.

Der Zerfall des Dimeren in zwei Carbenhälften konnte von anderen Autoren nicht bestätigt werden.

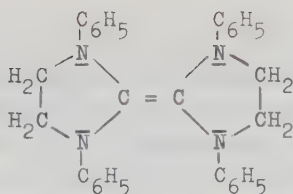
Nach Arbeiten von D.M.Lemal, R.A.Lovald und K.J.Kawano⁵⁴⁾ greifen die Reaktionspartner vielmehr primär elektrophil am Dimeren an, erst dann setzt Spaltung ein unter Bildung einer Carbenhälfte, die allerdings als resonanzstabilisiertes Carben eindeutig nucleophile Reaktion zeigt.

Bei Beginn dieser Arbeit waren die Ergebnisse der Untersuchungen von D.M.Lemal noch nicht bekannt und wir gingen davon aus, daß das Dimere (XXXVI) thermisch bei Anwesenheit elektrophil anlagerungsfähiger Moleküle in zwei Carbenhälften aufspaltet. Mit Boralkylen sollte ein stabilisiertes "Borylid" (XXXVIII) entstehen, das wir auf diese Weise als solches oder als einfaches Umlagerungsprodukt zu isolieren hofften.



Frage des Lösungsmittels.

Für das Dimere (XXXVI) ist kein gängiges Lösungsmittel bekannt, das für die Umsetzung mit Boralkylen in Frage käme. Es ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äthern, Halogenkohlenwasserstoffen

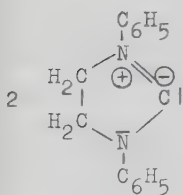
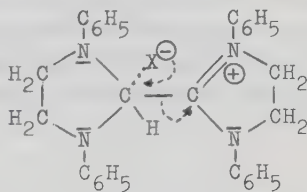
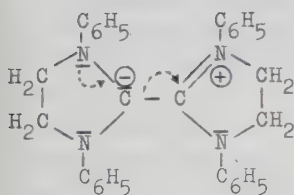


(XXXVI)

nach Wanzlick

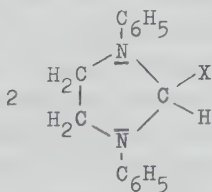
+HX

nach Lemal

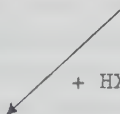


(XXXVII)

+ 2 HX



+ HX



und dergleichen.

Ketone und Alkohole und alle H-aciden Verbindungen scheiden aus, da beim Erwärmen Reaktion unter Aufspaltung des Dimeren eintritt. Heißes Pyridin, in dem relativ gute Löslichkeit festgestellt wurde⁴⁵⁾, ist als Stickstoffbase der Adduktbildung mit Boralkylen und Borarylen wegen ungeeignet.

Aus diesen Gründen wurde das Handicap einer Reaktion in Suspension in Kauf genommen, indem wir Aufschlämungen des Wanzlick-Dimeren in Benzol, Toluol oder Xylol mit den Bortrialkylen bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels zur Reaktion brachten. Die Empfindlichkeit beider Ausgangssubstanzen gegen Luftsauerstoff und auch gegen Feuchtigkeit zwang dazu, stets unter nachgereinigtem Stickstoff zu arbeiten.

1) Umsetzung mit Bortriphenyl:

Die Umsetzung des Dimeren (XXXVI) mit Bortriphenyl schien deswegen aussichtsreich, da die gegenüber den Boralkylen verfestigte B-C-Bindung im Bortriphenyl eine geringere Umlagerungstendenz und damit eine bessere Stabilität des Carbenadduktes erwarten ließ. Die G.Bittner gelungene Isolierung der Bortriphenyl-Isonitril-Addukte gibt diesem Gedanken recht⁵²⁾.

Erhitzt man unter nachgereinigtem Stickstoff eine Suspension von Wanzlick-Dimerem mit Bortriphenyl im Molverhältnis 1:2 in absolutem Xylol oder Toluol zum Sieden, so fällt bereits beim Zusammengeben der Komponenten die Bildung einer intensiv rotvioletten Färbung der Lösung auf. Nach 20-30stündiger Reaktionsdauer (je nach Ansatz) weicht sie einer gelb-braunen Farbe, während sich das vorher ungelöste Dimere in einen anderen ocker-gelb gefärbten Niederschlag verwandelt.

Bei der getrennten Aufarbeitung von Lösung und unge-

löst die Festsubstanz stellt man fest, daß die Lösung neben rund 50% der eingesetzten Menge Bortriphenyl wechselnd kleine Mengen Reaktionsprodukt enthält, das mit dem unlöslichen Hauptprodukt nicht identisch ist.

a) Ungelöste Substanz:

Sie ist bereits rein äußerlich als Konglomerat völlig farbloser und gelb-braun bis violett gefärbter Kristalle zu erkennen.

Gibt man unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff absolutes Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran zu, so geht bereits bei Raumtemperatur der größte Teil des Niederschlags mit tiefvioletter Farbe in Lösung. Ungelöst bleiben rund 5% der eingesetzten Menge nicht umgesetztes Wanzlick-Dimeres, das in alkoholfreiem Dichlormethan sowie in Tetrahydrofuran praktisch unlöslich ist, wenn auch vergleichsweise blaßviolette Lösungen entstehen. Beim Eindampfen der violetten Lösung im Vakuum erhält man als Rückstand eine ebenso dunkelviolette Schmiere, die auf Zusatz von absolutem Petroläther zu ocker-gelben Kristallen erstarrt. Die gleiche Substanz entsteht aus den violetten Lösungen in CH_2Cl_2 , THF oder Pyridin durch Zugabe von Petroläther unter Entfärbung. Sie kann auf diese Weise umgefällt und gereinigt werden.

Sie schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei $122-124^\circ\text{C}$ zu einer roten Schmelze.

Die Verbindung ist wie bereits erwähnt sehr gut und mit tiefvioletter Farbe löslich in Dichlormethan, THF, Pyridin, weniger gut in Chloroform, praktisch unlöslich in kaltem Benzol, Toluol, Methylacetat und Tetrachlorkohlenstoff.

Methanol wirkt zersetzend; in der Wärme entsteht eine hellviolette Farbe, die offensichtlich der noch nicht vollständig aufgeklärten Methanolreaktion des Dimeren entspricht⁴⁵⁾.

Einwirkung von Sonnenlicht führt zu oberflächlicher

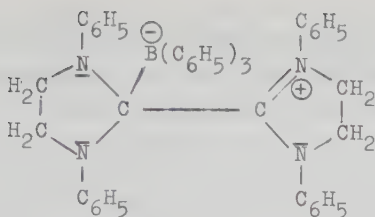
Rotviolettfröbung der festen Substanz.

Die auffallendste Eigenschaft ist jedoch die enorme Empfindlichkeit von trockener Substanz und besonders der violetten L6sungen gegen Luftsauerstoff. Nur kurzer Kontakt, z.B. L6ften eines Stopfens u.dgl. hat eine mehr oder weniger schnelle Entfärbung der violetten L6sung zur Folge. Die feste Substanz selbst schmilzt nach zehnminütigem Stehen an Laborluft unscharf zwischen 120 und 130°C, zeigt darauf im Infrarot-Spektrum unter anderem bei 1685 cm⁻¹ die charakteristische C=O-Bande des N,N'-Diphenylimidazolidons und l6st sich vor allem nicht mehr violett in den genannten Solventien.

Auf Grund dieser enormen Sauerstoffempfindlichkeit ist verst6ndlich, wenn auch nicht befriedigend, da6 trotz mehrmaliger Reinigung unter sorgf6ltigem Luftausschlu6 und Einwiegen der Substanz im Stickstoffstrom bei der Verbrennungsanalyse nur schlecht reproduzierbare, f6r Verbindung (XXXIX) um 3-4% zu tief liegende Kohlenstoffwerte gefunden werden. Wasserstoff- und Stickstoffwert stimmen auf eine Verbindung aus einem Molek6l Dimeren und einem Molek6l Bortriphenyl, doch ist besonders der Wasserstoffwert relativ uncharakteristisch.

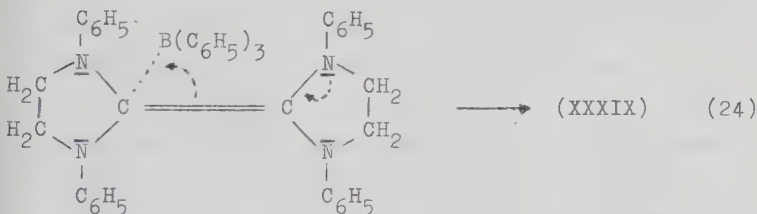
Best6tigung erf6hrt dieser Befund allerdings durch die quantitativ verfolgte Umsetzung der Substanz mit β -Picolin. Die anfangs tiefviolette L6sung entf6rbt sich beim Erhitzen unter Luftausschlu6 schnell; es bildet sich dimeres Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] zur6ck und das Bortriphenyl- β -Picolin-Addukt, die beide an Hand des Schmelz- und Mischschmelzpunktes sowie des IR-Spektrums identifiziert wurden. Dimeres und Bortriphenyl stehen danach in einem Molverh6ltnis 1:1.

Dies f6hrt zur Annahme, da6 es sich um die Verbindung (XXXIX) handelt.



(XXXIX)

Im Einklang zu dem von D.M.Lemal vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die "Carben-Reaktion" des Dimeren sollte obiges Zwitterion tatsächlich als Produkt des ersten Schrittes der elektrophilen Anlagerung der Lewis-Säure an die äußerst elektronenreiche Doppelbindung entstehen.



Die Infrarot-Spektren der Substanz in KBr (wobei ein violett gefärbter Preßling entsteht) und in Methylenchlorid-Lösung sind identisch und zeigen bei 1620 cm^{-1} eine starke Bande, die im Spektrum des Dimeren (Fig.8) fehlt und zwanglos der Valenzschwingung einer N-phenyl-substituierten $>\text{C}=\text{N}^+-$ Gruppe zugeordnet werden kann. Sowohl das Betain (XXXIX) als auch ein Radikalion (XLII) (siehe Seite 45) zeigen dieses Strukturinkrement.

Das breite Triplet zwischen 1240 und 1300 cm^{-1} enthält die B-Phenyl-Streckschwingung, die im Bortriphenyl bei 1240 cm^{-1} , im Bortriphenyl- β -Picolin-Addukt bei 1265 cm^{-1} liegt. Die Bande bei 1300 cm^{-1} kann der nor-

malerweise zwischen 1250 und 1330 cm^{-1} gefundenen $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-N}$ -Valenzschwingung zugeschrieben werden⁵⁵⁾. Sie erscheint im Dimeren bei 1315 cm^{-1} und im 1,3-Diphenylimidazolidon-(2) bei 1307 cm^{-1} als starke Bande.

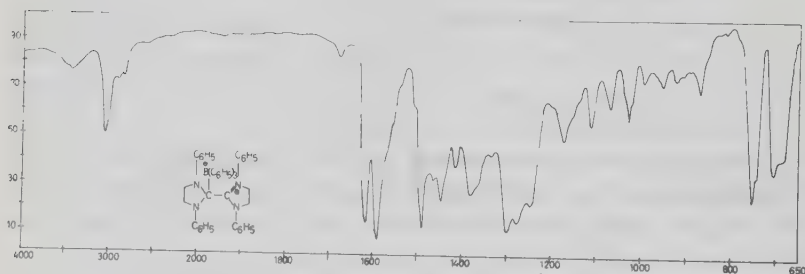


Fig.7 IR-Spektrum von (XXXIX) in KBr

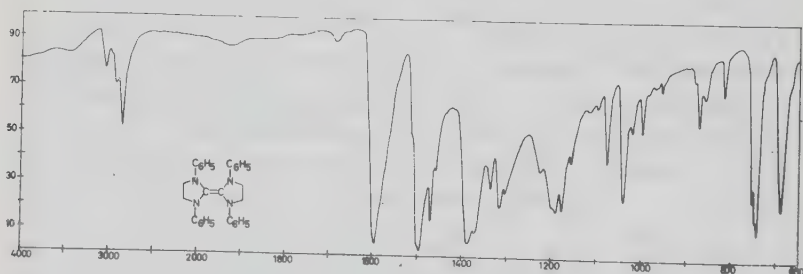


Fig.8 IR-Spektrum des Dimeren in KBr.

Das Spektrum der violetten Methylenchlorid-Lösung im sichtbaren Bereich zeigt bei 515 nm das Maximum einer breiten Absorptionsbande; im UV-Gebiet erscheint ab 280 nm die Endabsorption der Phenylgruppen.

Ein überraschendes und andererseits erwartetes Ergebnis bringt die thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung in Methylenchlorid als Lösungsmittel. Chloroform löst das gelbe Reaktionsprodukt in zu geringer Molarität, Tetrahydrofuran scheidet wegen seiner Hygroskopizität

aus meßtechnischen Gründen als Lösungsmittel aus.

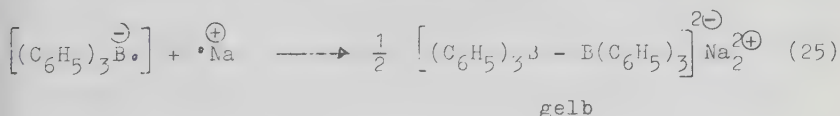
In eindeutig reproduzierbaren Werten (345 und 342) wird in der violetten Lösung genau die Hälfte des zu 686,7 errechneten Molekulargewichtes von (XXXIX) gefunden. Die Kombination der erhaltenen C,H,N-Analysenwerte liefert nur mit dem doppelten Wert des gefundenen Molekulargewichtes eine sinnvolle Bruttoformel, nämlich genau die von (XXXIX).

Es liegt nahe, vor allem in Hinblick auf das charakteristische Farbverhalten der Substanz als Erklärung die Dissoziation von (XXXIX) in zwei Teilchen anzunehmen, und zwar in ein Triphenylbor-Radikalanion und ein Radikalkation des Dimeren, was vom Meßprinzip her unabhängig von der Teilchenart das halbe Molekulargewicht vor-täuscht.

Im folgenden Abschnitt wird versucht, diese Hypothese an Hand der experimentellen Befunde und bereits bekannter Ergebnisse aus der Literatur zu erhärten.

b) Argumente für das Vorliegen eines Radikationenpaares:

Es ist seit langem bekannt, daß Boraryle mit Alkalimetallen in Äther gefärbte Radikalsalze bilden, die auf Grund ihres diamagnetischen Verhaltens bei der Elektronen-Spin-Resonanzmessung als Dimere formuliert werden⁵⁶⁾:

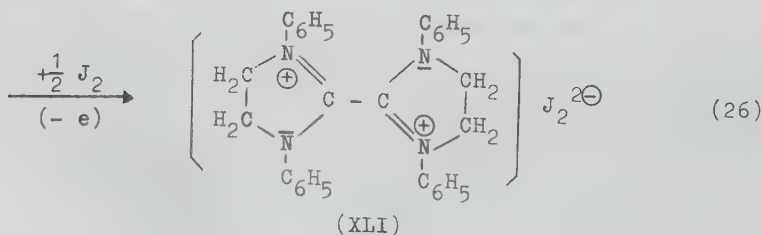
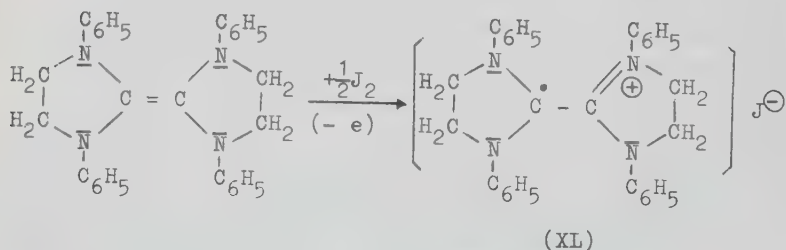


Hierin zeigt sich die im Vergleich zu Boralkylen infolge der größeren Elektronegativität der Arylgruppen erwartete bessere Acceptorwirkung der Boraryle. Sie kommt normalerweise wegen sterischer Hinderung durch die geräumigen Arylreste nicht zur Geltung.

In unserem Fall ist auf Grund des ermittelten Molekulargewichtes eine Dimerisierung des Triphenylbor-Radikalanions auszuschließen. Auch die reversible Bildung des

gelben Betains (XXXIX) kann nur so erklärt werden.

Auf der anderen Seite bildet das durchwegs schwerlösliche Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] in bestimmten Lösungsmitteln, z.B. Methanol und anderen Alkoholen, Methylenchlorid, Chloroform und Phenolen violette Lösungen, die aber schnell verblassen. Nach Untersuchungen von D.M.Lemal und K.J.Kawano⁵⁴⁾ handelt es sich dabei um Oxydationsvorgänge am Dimeren, die über sauerstofffreie Radikalionen (XL) verlaufen. Lösungen des Dimeren in Chloroform zeigen tatsächlich ESR-Signale, deren Intensität von der Konzentration der violetten Lösung abhängt. In eindeutiger Weise konnten die Autoren schrittweisen Abzug von Elektronen aus dem Dimeren beweisen, indem sie eine farblose Suspension in Acetonitril mit geeigneten Einelektronenacceptoren versetzten. Während kurzer Luftzutritt eine momentane Violettfärbung verursacht, die trotz Überschuß an Dimerem schnell irreversibel verschwindet, entsteht mit einem halben Mol Jod oder Silbernitrat eine tiefviolette, bei Luftausschluß dauerhafte Färbung. Erst auf Zusatz von insgesamt einem Mol Jod hellt die Farbe auf und es kann das gelborange kristalline Ammonsalz (XLI) gefaßt werden.



In unserem Fall tritt als Elektronenacceptor die Lewis-Säure Bortriphenyl auf, die in ihr leeres p_z -Orbital ein Elektronenpaar einzubeziehen und dadurch in den vierbindigen Zustand überzugehen vermag.

Wie die Reaktion mit Alkalimetallen zeigt, führt die Aufnahme nur eines Elektrons zum Triphenylbor-Radikalanion, für das sich durch Verschmieren des ungepaarten Elektrons über die Kohlenstoffatome dreier Phenylringe bereits zehn Resonanzformen angeben lassen.

Neu ist die Tatsache, daß Bortriphenyl auch gegenüber der freilich sehr elektronenreichen Doppelbindung des Dimeren als Oxydationsmittel auftreten und dem negativen Zentrum ein Elektron zu entreißen vermag.

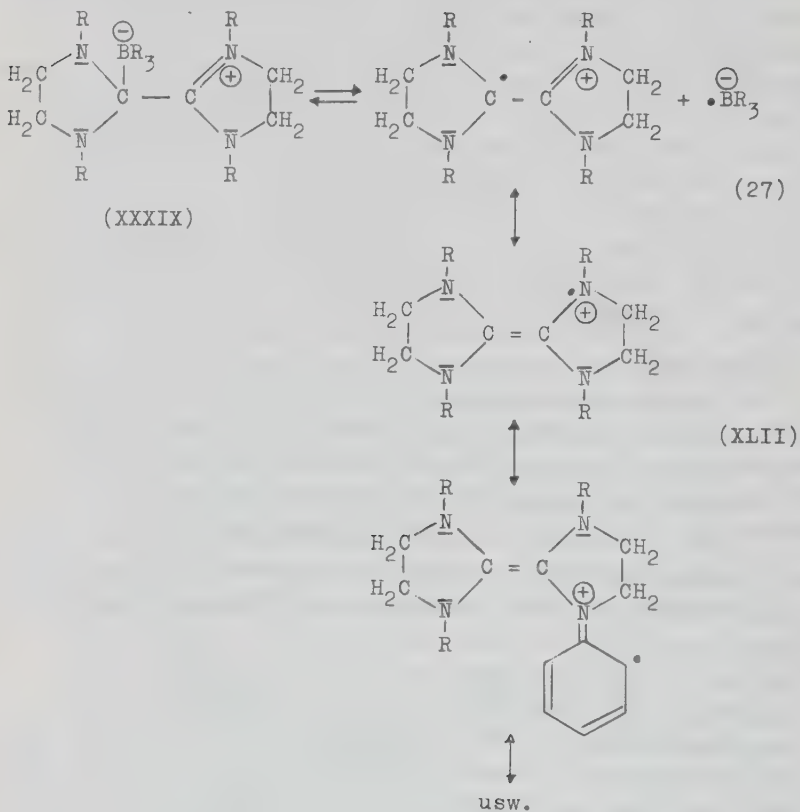
Im zurückbleibenden Radikalkation des Dimeren (XLII) ist für das ungepaarte Elektron wie in den Kationen der Wursterschen Salze sowieso eine enorme Stabilisierung infolge idealer Resonanzmöglichkeiten gegeben. Bei Einbeziehung der N-Phenyle kann das einsame Elektron 14 Kohlenstoff- sowie alle 4 Stickstoffatome besetzen.

Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, wenn durch freilich nicht ganz geklärte Mithilfe eines Lösungsmittels, das Radikationen zu solvatisieren vermag (z.B. Methylenchlorid), eine "Homolyse" der neu gebildeten B-C-Bindung im Betain (XXXIX) eintritt. Als Folge des großen Raumbedarfs der $B(C_6H_5)_3$ -Gruppe ist von der rein sterischen Seite eine Tendenz in dieser Richtung zu erwarten, vor allem weil dadurch die im Dimeren bereits vorhandene, für optimale Resonanz nötige Koplanarität der beiden Hälften im Radikalkation erhalten bleibt.

Petroläther und andere Kohlenwasserstoffe dagegen besitzen diese solvatisierenden Fähigkeiten nicht und scheiden unter Entfärbung das bezeichnenderweise wie das Jodid (XLI) ockergelb gefärbte Zwitterion (XXXIX) ab, das in reversibler Reaktion wieder in Radikationen spalten kann.

Die große Empfindlichkeit der violetten Lösungen gegen Sauerstoff ist eine in der Radikalchemie allgemeine

Erscheinung. In unserem Fall entstehen als Produkte der verwickelten Lufoxydation u.a. 1,3-Diphenylimidazolidon-(2) und Triphenylboroxol.

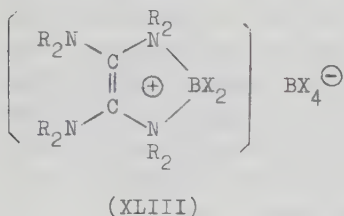


R = C₆H₅

tiefviolett in CH₂Cl₂, THF, Pyridin.

Zum endgültigen Beweis der Radikationen stehen neben manchen wichtigen chemischen Reaktionen vor allem genaue Messungen der Elektronenspinresonanz noch aus. Auf sie wurde im Rahmen dieser Arbeit bislang verzichtet. Ein erstes Meßergebnis bestätigt jedoch unsere Vorstellungen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Versuche von N.Wiberg und J.W.Buchler⁵⁷⁾, den sehr starken Elektronendonator Tetrakisdimethylaminoäthylen mit Borhalogeniden und Bortrimethyl umzusetzen. Im letzteren Fall erhielten sie jedoch keine Reaktion; mit Borhalogeniden entstehen 1:2-Addukte, welche die Struktur des Octamethyl-oxamidiniumkations (XLIII) haben.



c) Lösliche Substanz:

Beim Eindampfen der filtrierten, meist noch violett gefärbten Lösungen (vgl. Seite 38/39) hinterbleibt eine langsam kristallisierende rote Schmiere, die in der Hauptsache aus Bortriphenyl und seinen Autoxydationsprodukten besteht. Durch eine reichlich umständliche Extraktions- und Umkristallisationsprozedur kann man daraus in kleiner Menge eine völlig farblose, schön kristallisierende bor- und stickstoffhaltige Verbindung isolieren, die nach Verbrennungsanalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung des 1:1-Adduktes von Bortriphenyl an 1,3-Diphenyl-imidazolidin-carben besitzt.

Bei zwei Ansätzen wurden einmal 0,5 g, ein anderes Mal 1,5 g gewonnen, was Ausbeuten von 1,5% und 8% bezogen auf eingesetztes Dimeres entspricht. Bei einer Reihe weiterer Versuche, die teils bei gleichen, teils bei variierten Bedingungen durchgeführt wurden, gelang es dagegen nicht, nennenswerte Mengen der genannten Substanz zu isolieren.

Sie ist sehr gut löslich in allen Solventien geringer

und mittlerer Polarität, schwerlöslich in Methanol und Wasser.

Auffallenderweise ist sie an Luft recht stabil; erst nach Tagen tritt oberflächlich Verfärbung nach Rotviolett auf.

Sie schmilzt unzersetzt bei 167°C .

Auf der Dünnschichtplatte (Kieselgel G nach Stahl) wird sie zersetzt. Fig.9 und Fig.10 zeigen zweidimensionale Chromatogramme (TRT-Technik), das eine sofort nach Auftragen, das andere zwei Tage nach dem Auftragen der Substanzlösung chromatographiert. Dabei stellt in Fig.9 der Fleck rechts oben die unpolare Ausgangssubstanz dar, die sich laufend zersetzt, vornehmlich in drei stabile Substanzen. In Fig.10 ist dieser Fleck verschwunden; nur noch der vergrößerte Startfleck enthält Bor.

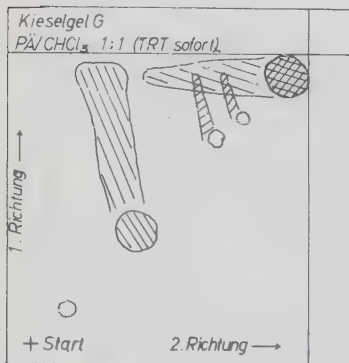


Fig.9

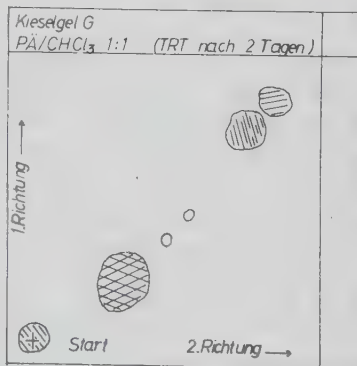
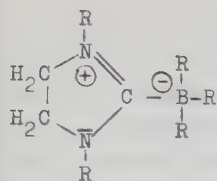
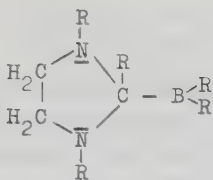


Fig.10

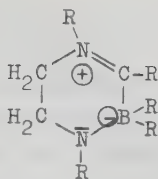
Wie in einem späteren Kapitel im Einzelnen dargelegt wird, gilt es bezüglich der Struktur unserer Substanz nach den aus den Umsetzungen mit Boralkylen gewonnenen Erfahrungen zu entscheiden zwischen folgenden Möglichkeiten:



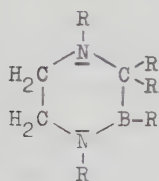
(a)



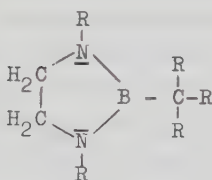
(b)



(c)



(d)



(e)

R = C₆H₅

(XLIV)

Das Infrarotspektrum (Fig.20, Seite 6) ähnelt sehr den Spektren der Diazaborolane, den Endprodukten der gleichen Reaktion mit Boralkylen, und wird dort im Zusammenhang untersucht. Es zeigt keine $>C=\overset{+}{N}<$ -Bande, womit in Übereinstimmung mit dem Lösungsverhalten die Betainstrukturen (XLIV a) und (c) von vornherein ausscheiden.

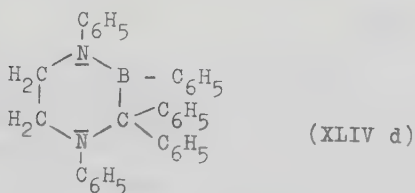
Saure Hydrolyse sollte die Verbindungen (b) und (e) leicht aufspalten unter Bildung von Dianilinoäthan (vgl. Seite 54), während von der Sechsringstruktur (d) eine weit- aus größere Resistenz gegen hydrolytischen Angriff von wäßriger Mineralsäure zu erwarten ist. Zum Vergleich sei die von H.Witte synthetisierte, ähnlich gebaute Verbindung angeführt, die aus Phenylisonitril und Bortributyl durch thermische Umlagerung des Primärringes entsteht (vgl. Seite 34). Sie ist vollkommen stabil gegen Säure.

Auch unsere Verbindung (XLIV) wird von verdünnter wäßriger Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure in der Kälte nicht angegriffen. Erst beim Kochen in konzentrierter Salzsäure tritt Veränderung ein unter Gelbfärbung der Lösung. Dabei wird jedoch kein 1,2-Dianilinoäthan (als

Hydrochlorid) gebildet; auch Benzophenon ist in der sauren Lösung nicht nachzuweisen.

Besseren Aufschluß sollte die Oxydation bringen. Doch auch hier zeigt sich die Verbindung (XLIV) als sehr widerstandsfähig. Nach fünfstündigem Kochen mit 30%igem Hydroperoxid in THF/NaOH schließlich konnte im harzigen Rückstand des Ätherextraktes durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Benzophenon nachgewiesen werden. Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon stimmt in Schmelzpunkt (237°C), Mischschmelzpunkt, Farbe und dünnschichtchromatographischem Vergleich mit einem authentischen Vergleichspräparat vollkommen überein.

An Hand dieser Befunde kommt für unsere Verbindung nur noch Struktur (XLIV d) in Betracht:



2-Bora-1,2,3,3,4-pentaphenyl-piperazin.

Die Strukturen (XLIV b) und (XLIV e) müßten außer der Anfälligkeit gegen saure Hydrolyse auch eine weit größere gegen oxydativen Angriff zeigen. Triphenylcarbinol entsteht nicht; auch werden keine Hinweise für das Vorliegen von (XLIV b) gefunden.

Zu berücksichtigen ist dabei, daß infolge Substanzmangels die Durchführung eines für qualitative und vor allem für quantitative Aussagen günstigeren größeren Zersetzungsansatzes nicht möglich war.

Aber auch so ist gesichert, daß durch langes Kochen in Toluol das vorher genannte Betain (XXXIX) bzw. das wahrscheinlich gemachte Radikationenpaar (XLII) zum Teil zu einer Weiterreaktion in der bei den Boralkylen beschriebenen Weise gezwungen wird (Seite 71 ff.). Infolge der

festeren B-C-Bindung (Maximum auf der Stufe der Phenylborsäure) und erheblicher sterischer Hinderung durch die B-Phenylgruppen, wie ein Modell aus Stuart-Kalotten erkennen läßt, bleibt sie jedoch auf einer mittleren Stufe des Borapiperazin-Sechsrings (XLIV d) stehen und stellt damit ein willkommenes, bei den Boralkylen nicht isolierbares Zwischenprodukt der relativ komplizierten Reaktionskette dar.

2) Umsetzung mit Bortrimethyl:

Die Reaktion von Wanzlick-Dimerem (XXXVI) mit Bortrimethyl verläuft völlig anders als die mit Bortriphenyl. Leitet man einen Überschuß an gasförmigem Trimethylboran in eine farblose Suspension des Dimeren in siedendem Toluol in schwachem Strome ein, so geht das Dimere innerhalb von zwei bis drei Stunden vollkommen in Lösung. Dabei stellt man statt der violetten Färbung beim Bortriphenylversuch eine intermediäre Gelbfärbung fest. Auch nach beendeter Reaktion ist die erkaltete, klare Lösung schwach gelb gefärbt.

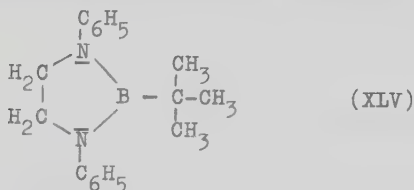
Da weder ungelöster Rückstand bleibt noch beim Abkühlen Kristalle aus der Lösung herauskommen, kann wegen der Unlöslichkeit des Dimeren in Kohlenwasserstoffen auf eine vollständige Umsetzung geschlossen werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein dickes zähes Öl, das nur mühsam zur Kristallisation gebracht werden kann. Vorsichtiges Umkristallisieren unter Stickstoff aus einer mäßig warmen Mischung von wenig Petroläther und absolutem Methanol ergibt farblose, luftempfindliche Kristalle, die im zugeschmolzenem Röhrchen bei 35 bis 37°C unscharf schmelzen.

Die Ausbeute an Reinsubstanz beträgt 86% d.Th.

Analysenwerte und Molekulargewichtsbestimmung zeigen eine Verbindung aus einem Molekül Trimethylboran und einem Molekül monomerem "Wanzlick-Carben" an.

Doch widerspricht die Löslichkeit der Verbindung in un-

polaren (Toluol, Benzol, Petroläther) und die Schwerlöslichkeit in polaren Solventien (Methanol) der erwarteten Struktur eines betain-artigen 1:1-Adduktes (vgl. Seite 36). Vielmehr beweist die in einem folgenden Abschnitt ausführlich dargelegte Strukturaufklärung durch schrittweisen Abbau und durch Interpretation des Infrarotspektrums eindeutig die Verbindung (XLV).



3) Umsetzung mit Bortri(n)butyl und mit Bortribenzyl:

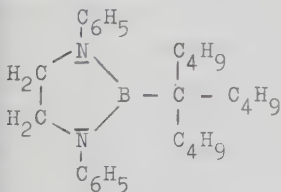
Die Umsetzungen beider Boralkyle mit dem Dimeren des "Wanzlick-Carbens" (XXXVI) sollen im folgenden der völligen Analogie wegen gemeinsam dargestellt werden. Tropft man zu siedenden Suspensionen des Dimeren in absolutem Benzol, Toluol oder Xylol die Boralkyle im gleichen Lösungsmittel langsam zu, so geht das Dimere im Falle des Tri(n)butylborans innerhalb von drei bis acht Stunden je nach Ansatz und Temperatur und im Falle des Tribenzylborans im Zeitraum von 10 bis 15 Stunden ganz in Lösung. Dabei nimmt die Lösung beim Bortri(n)butylversuch eine gelb-orange und beim Versuch mit Bortribenzyl nach einer kurzzeitig violetten eine orange-rote Farbe an.

Das Auftreten einer Violettfärbung im Versuch mit Bortribenzyl erinnert an die in Abschnitt E 1) angegebene Umsetzung mit Bortriphenyl. E.Krause und P.Nobbe⁵⁶⁾ beschreiben bereits 1930 die Fähigkeit des Tribenzylborans, wie Bortriphenyl mit Alkalimetallen in Äther 1:1-Addukte zu bilden, d.h. unter Aufnahme nur eines Elektrons in ein Bortribenzyl-Radikalanion überzugehen. Die violette

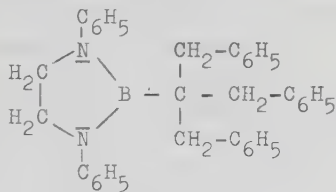
Farbe kommt sicher auch hier dem Radikalkation des Dimeren (XLIII) zu (vgl. Seite 46). Sie beweist, daß die Reaktion mit der elektrophilen Anlagerung des Alkylborans am negativen Zentrum beginnt und erst dann zur Spaltung führt, wenn ein zweites Acceptor-molekül infolge geringerer sterischer Hinderung oder größerer Affinität zur Aufnahme der Carbenhälfte an das Zentrum herankommt.

Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum liefert auch hier fast farblose Öle, die wiederum nur sehr zögernd und erst durch Anreiben und vorsichtiges Abkühlen erstarren. Nach dem Umkristallisieren aus wenig absolutem Methanol zeigt die Butylverbindung (XLVI) einen Schmelzpunkt von 65-66°C, die Benzylverbindung (XLVII) einen Schmelzpunkt von 97-99°C, beide im geschlossenen Röhrchen bestimmt.

Die Ausbeuten an vorgereinigter Substanz betragen für (XLVI) 95% d.Th.; für (XLVII) 90% d.Th.



(XLVI)



(XLVII)

Die angegebenen Strukturen sind durch Analyse, Molekulargewicht, Infrarotspektren und Abbaureaktionen gesichert; eine ausführliche Darlegung schließt sich an.

Beide Verbindungen sind sehr gut löslich in Solventien mittlerer und geringer Polarität (Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther), relativ schwerlöslich hingegen in absolutem Methanol, unlöslich in Wasser.

Wie das t-Butyl-diazaborolan (XLV) zersetzen sich beide Verbindungen (XLVI) und (XLVII) relativ schnell an Luft unter Verfärbung; in einer Stickstoffatmosphäre sind sie jedoch gut haltbar und schmelzen unzersetzt.

Längeres Kochen in methanolischer Lösung, z.B. beim Umkristallisieren, führt zur teilweisen Zersetzung unter Bildung von Dianilinoäthan $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ und Borsäureester als Folge einer partiellen Methanolyse.

4) Strukturermittlung der 2-Trialkylcarbinyl-1,3-diazaborolane (XLV), (XLVI) und (XLVII).

a) Analysen und Molekulargewichte:

Verbrennungsanalysen und Bestimmung des Borgehaltes nach der Mannit-Titrationsmethode zeigen bei den drei Diazaborolanen eindeutig ein Atomverhältnis N:B = 2:1 an, und nicht 4:1 für den Fall, daß das Dimere mit nur einem Molekül Bortrialkyl reagiert hätte.

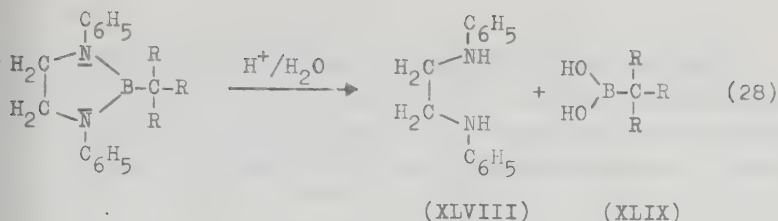
Verbindung	gef. N-Wert	gef. B-Wert	Atomverhältnis N:B
(XLV)	10,13%	3,83%	2 : 0,97
(XLVI)	6,78%	2,76%	2 : 1,04
(XLVII)	5,63%	2,15%	2 : 0,95

Fig.11

Sie stimmen ebenso wie die gefundenen Molekulargewichte (kryoskopisch in Benzol oder thermoelektrisch in Chloroform bestimmt) auf eine Verbindung aus einem Molekül Trialkylboran und dem halben Dimeren, d.h. dem "Wanzlick-Carben". Es muß sich also um Isomere der ursprünglich erwarteten Bortrialkyl-Carben-1:1-Addukte handeln.

b) Abbau durch Einwirkung von Säuren:

Bei der Einwirkung von wäßriger verdünnter bis halbkonzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure, auch schon von Essigsäure, werden die drei Diazaborolane gespalten in 1,2-Dianilinoäthan (XLVIII) und Trialkylcarbinylborsäure (XLIX):



(XLIX a): R = CH₃

(XLIX b): R = n-C₄H₉

(XLIX c): R = CH₂-C₆H₅

Erwärmt man (XLV), (XLVI) und (XLVII) unter Luftausschluß mit der wäßrigen Säure, so entsteht in der Hitze schnell eine klare Lösung; beim Abkühlen kristallisiert das Sulfat, Chlorid oder Acetat des Dianilinoäthans in quantitativer Ausbeute aus. Auch in der Kälte tritt diese Hydrolyse glatt ein, doch wird sie infolge der heterogenen Reaktion - die Diazaborolane lösen sich nicht in Wasser - verzögert. Löst man dagegen die Substanzen in Tetrahydrofuran oder Diglyme, so ist die Hydrolyse nach Zusatz von Säure in zehn Minuten beendet.

Extraktion der vom Dianilinoäthan-salz befreiten sauren Hydrolyselösung mit Äther unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Abziehen des Äthers im Vakuum liefert als zweites Bruchstück der Spaltung die Trialkylcarbinylborsäuren (XLIX a,b,c) in Form farbloser, schwer zur Kristallisation zu bringender zäher Öle.

Sie sind löslich in warmem Wasser mit saurer Reaktion von p_H 6,5 (Lyphan-Spezialindikatorpapier). Zusatz von Mannit acidifiziert auf p_H 5.

Die B-C-Bindung tertiärer Alkylborsäuren erweist sich im Gegensatz zu der in Phenylborsäure oder n-Alkylborsäuren gegen oxydativen Angriff von Luftsauerstoff als besonders empfindlich. Während sek.-Alkylborsäuren im feuchten Zustand von Luftsauerstoff nur langsam zersetzt werden, sind solche mit tertiären Alkylresten hochgradig autoxydabel.

Diese Eigenschaften erschweren eine Charakterisierung durch Analyse und Molekulargewicht. Da die im folgenden Abschnitt beschriebene Oxydation jedoch eindeutige Folgeprodukte in Form der tertiären Carbinole liefert, wurde auf eine aufwendige Reinigung der tert.-Alkylborsäuren verzichtet.

Fig.12 und Fig.13 zeigen die IR-Spektren von Tri(n)butylcarbinylborsäure (XLIX b) und Tribenzylcarbinylborsäure (XLIX c), die mit nicht ganz analysenreinen Präparaten in der auf Seite 6 beschriebenen Weise aufgenommen wurden.

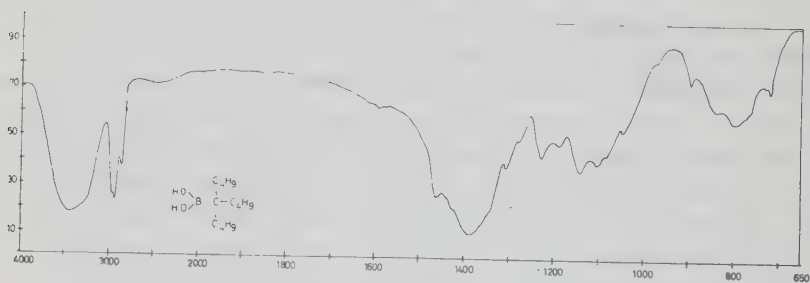


Fig.12 IR-Spektrum von (XLIX b), 2,0 mg in 1g KBr

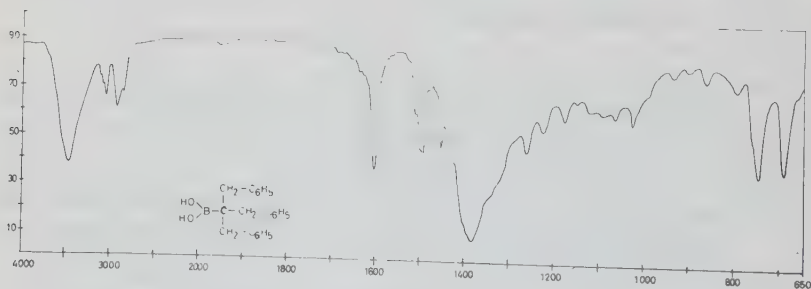


Fig.13 IR-Spektrum von (XLIX c), 2,0 mg in 1g KBr

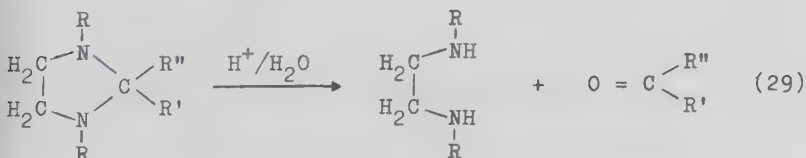
Im Spektrum von (XLIX b) erscheint die OH-Valenzschwingung als breite Bande um 3400 cm^{-1} , infolge intermolekularer Wasserstoffbrücken stark erniedrigt. Bei 1390 cm^{-1} liegt das Maximum der für die B-O-Streckschwingung typischen

breiten, sehr starken Bande. Der B-C-Valenzschwingung ist die mittelstarke Bande bei 1230 cm^{-1} zuzuordnen. Banden bei 2970 , 2950 und 2860 cm^{-1} gehören asymmetrischen und symmetrischen C-H-Valenzschwingungen aliphatischer Methylen- und Methylgruppen an; die zugehörigen Deformationsschwingungen liegen bei 1465 (Schulter), um 1370 (von der B-O-Bande verdeckt), sowie im Gebiet um 1150 cm^{-1} .

Im Spektrum von (XLIX c) erscheinen OH- und B-O-Valenzschwingung ganz analog bei 3450 und 1385 cm^{-1} , die B-C-Valenzschwingung bei 1225 cm^{-1} . Die Benzylmethylengruppen zeigen zwei Streckschwingungsbanden bei 2930 und 2855 cm^{-1} , sowie die scissoring-Schwingung bei 1457 cm^{-1} . Das Valenzschwingungstriplett der aromatischen C-H-Gruppen liegt um 3060 , aromatische Gerüstschwingungen sind bei 1603 und 1500 cm^{-1} zu finden. Bei 690 und 750 cm^{-1} schließlich zeigen sich als starkes Dublett out-of-plane-Deformationsschwingungen fünf benachbarter Wasserstoffatome am monosubstituierten Benzolring.

Die 1,3-Diaza-2-tert.alkyl-borolane zeigen damit genau wie die Benzoboraimidazolidine⁵⁸⁾ die den Imidazolidinen⁵⁹⁾ selbst eigene Labilität des Heterocyclus gegen Säuren. Durch primäre Salzbildung am Stickstoff wird dessen Elektronenpaar beansprucht, damit der Elektronenmangel am Boratom erhöht und ein nucleophiler Angriff, wie ihn die Hydrolyse darstellt, erleichtert.

In jedem Fall wird die 2-ständige Atomgruppierung reversibel zwischen den beiden Stickstoffatomen herausgebrochen. Es entstehen bei den Imidazolidinen Aldehyde oder Ketone über die Hydrate (29), in unserem Fall die tert.-Alkylborsäuren.



Dieses Verhalten kann als stichhaltiger Hinweis für das Vorliegen einer N-B-N-Anordnung gewertet werden. Zusammen mit der Isolierung von 1,2-Dianilinoäthan, das die Lage der beiden Stickstoffatome und ihre Substitution fixiert, ist bereits der Boraimidazolidin-Ring bewiesen.

c) Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid:

Es war zu erwarten, daß die B-C-Bindung der 1,3-Diazaborolane wie in den Aminoboranen⁶⁰⁾ oxydiert werden kann. Die tertiäre Alkylgruppe sollte auf Grund von sterischer Hinderung den Angriff des Oxydationsmittels auf die von den flankierenden Stickstoffatomen mit Elektronen versorgte Lücke am dreibindigen Bor nicht wesentlich erschweren. Bei den tert.-Alkylborsäuren ist im Gegenteil eine verstärkte Anfälligkeit dieser Bindung gegen oxydative Spaltung festzustellen.

Nachdem durch saure Hydrolyse, d.h. Spaltung der beiden B-N-Bindungen eine charakteristische Bruchstücke liefernde Zerlegung des Moleküls bereits gelungen ist, sollte durch einen zweiten 'Schnitt', diesmal an der genannten B-C-Bindung, beweiskräftige Bestätigung der abgeleiteten Struktur gefunden werden.

Oxydiert man Lösungen der Diazaborolane (XLV), (XLVI) und (XLVII) in Tetrahydrofuran mit alkalischem Wasserstoffsuperoxid, so entstehen nach heftiger Reaktion neben reichlich Harzprodukten die tertiären Carbinole: tert.-Butanol (L a), Tri(n)butylcarbinol (L b) und Tribenzylcarbinol (L c).

Weit bessere Ausbeuten erreicht man jedoch, wenn zur Oxydation nicht die Diazaborolane selbst, sondern nach Hydrolyse und Abtrennung des Dianilinoäthans die wäßrigen Lösungen der Trialkylcarbinylborsäuren eingesetzt werden. Da sich in glatter Reaktion keinerlei harzigen Nebenprodukte bilden, wird die Isolierung der Carbinole wesentlich erleichtert.

Die Identifizierung der genannten Carbinole stützt sich auf Analysenwerte, Molekulargewichtsbestimmung und Identität ihrer Infrarotspektren mit denen authentischer Vergleichspräparate.

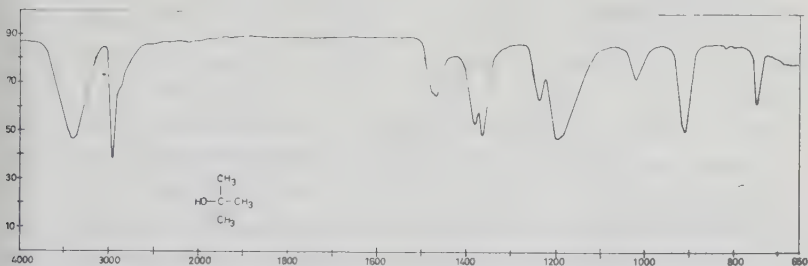


Fig.14 IR-Spektrum von (L a), 100% Film, kapillar.

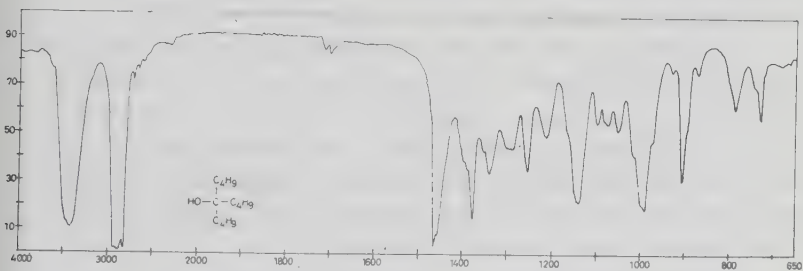


Fig.15 IR-Spektrum von (L b), 100% Film, kapillar.

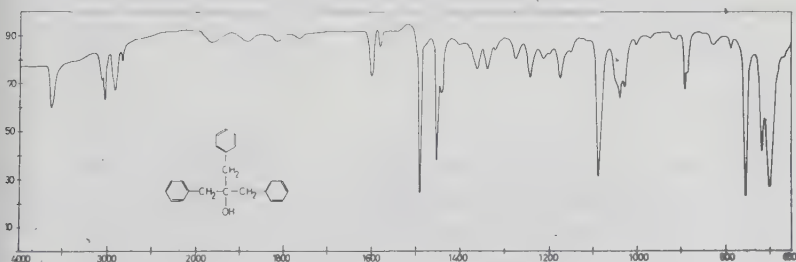
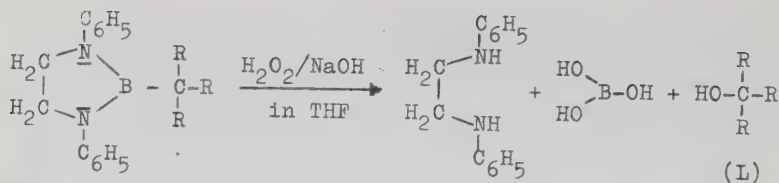


Fig.16 IR-Spektrum von (L c), 2,3 mg in 1g KBr.



(L a): R = CH₃ Ausbeute 55%

(L b): R = n-C₄H₉ Ausbeute 85%

(L c): R = CH₂-C₆H₅ Ausbeute 82%.

(30)

Diese Abbaumethoden beweisen, daß bei der Reaktion des Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] mit Trialkylboranen alle drei Reste vom Bor an das 2-ständige Kohlenstoffatom des Imidazolidins wandern unter Bildung der Trialkylcarbinyl-gruppierung und daß das Bor mit diesem Kohlenstoffatom im Fünfring Platz tauscht.

Die andere Hälfte des ursprünglichen Imidazolidin-Ringes dagegen bleibt unverändert, sie erscheint als 1,2-Dianilinoäthan.

Statt des erwarteten 1:1-Adduktes aus 1,3-Diphenylimidazolidinyl-carben und Bortrialkyl (XXXVIII) wird als Endprodukt einer verwickelten Reaktion das 1,3-Diaza-2-trialkylcarbinyl-borolan isoliert:



(XXXVIII)

Die drei hier genannten Diazaborolane (XLV), (XLVI) und (XLVII) mit tertiären Alkylgruppen am Bor sind neue Vertreter der bereits bekannten Stoffklasse der B-N-Heterocyclen, die allgemein durch Reaktion der entsprechenden Diamine mit n-Alkyl- oder Aryl-borsäurederivaten zugänglich sind.

d) Auswertung der Infrarot-Spektren:

Die Infrarot-Spektren der Diazaborolidine sind auf Seite 62 abgebildet.

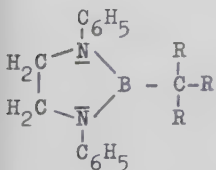
Sie wurden aufgenommen mit einem Doppelstrahl-Spektral-photometer der Firma Leitz, Wetzlar. Für die Überlassung des Gerätes wird der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt.

Die KBr-Preßlinge der luftempfindlichen Substanzen wurden hergestellt durch Einwiegen von Substanz und trockenem, vorgeriebenem Kaliumbromid unter nachgereinigtem Stickstoff in die Mahlgefäße einer Mikro-Kugelmühle der Firma Retsch, maschinelles Schütteln der dicht verschlossenen Mahlbecher, schnelles Umfüllen im Stickstoffkasten in das Preßwerkzeug und Verpressen unter Vakuum.

Die gepreßten KBr-Pillen bieten dem Luftsauerstoff nur geringe Angriffsmöglichkeit, so daß während der Messung keine Zersetzung festzustellen war. Dies ging aus vergleichenden Aufnahmen der Substanzen in Lösung hervor. Die Bereitung geeigneter Substanzlösungen unter Stickstoff und das Einbringen in die vorher gespülte Infrarot-küvette mittels einer Injektionsspritze bereitet wenig Schwierigkeiten.

Zur Herstellung von Nujol-mulls unter Stickstoff wurde ein spezielles schlenkrohrähnliches Reibegerät aus Glas verwendet.

Wie erwartet ähneln sich die Spektren der drei Diazaborolane (XLV), (XLVI) und (XLVII) sehr stark (Fig.17, 18, 19).



(XLV) : R = CH₃

(XLVI) : R = n-C₄H₉

(XLVII) : R = CH₂-C₆H₅

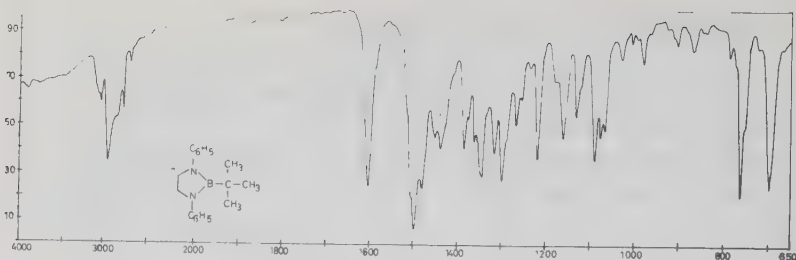


Fig.17 IR-Spektrum von (XLV), 2,0 mg in 1g KBr

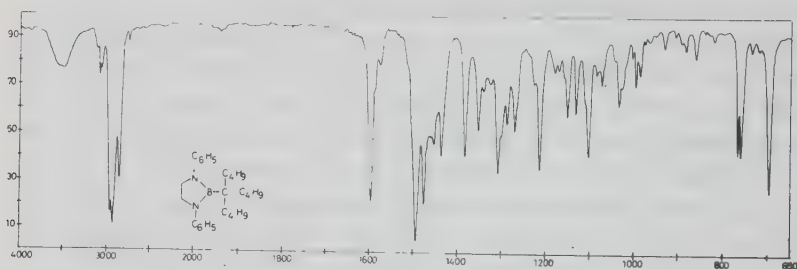


Fig.18 IR-Spektrum von (XLVI), 2,0 mg in 1g KBr

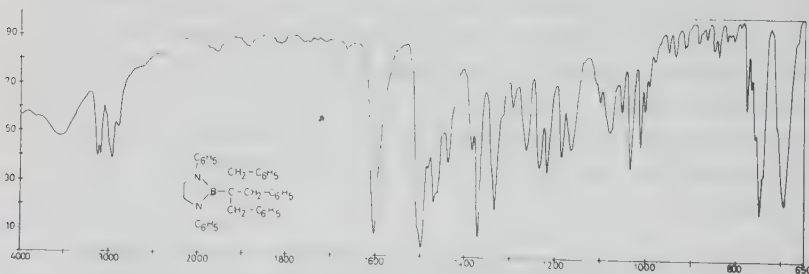


Fig.19 IR-Spektrum von (XLVII), 2,5 mg in 1g KBr

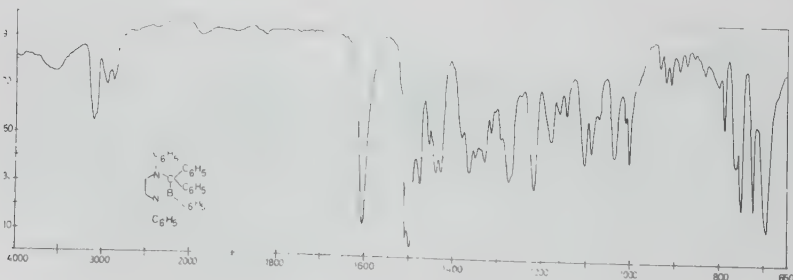


Fig.20 IR-Spektrum von (XLIV), 2,2 mg in 1g KBr.

Typische Unterschiede treten nur der Natur der Reste R entsprechend in den CH-Valenz- und -Deformations-schwingungen auf. Schlüsselbanden zur Bestätigung der obigen Strukturen stellen die B-N-Valenzschwingung im System ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{N}}\text{-B-}\underline{\text{N}}\text{-C}_6\text{H}_5$) und die B-C-Valenzschwingung im System ($\text{>}\underline{\text{N}}\text{-B-CR}_3$) dar. Sie sollen im folgenden aufgesucht und zugeordnet werden.

Durch umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet einfacher Aminoborane und der Borazole weiß man über den Lagebereich der trikoordinierten B-N-Bindung im Infrarotspektrum und über Verschiebungen der B-N-Absorption durch verschiedene Substituenten am Stickstoff und Bor recht gut Bescheid. Auf Grund eines "back-bonding" von Elektronen vom Stickstoff zum Bor enthält die B-N-Bindung dieser Verbindungsklasse stets einen mehr oder weniger starken Doppelbindungscharakter, der durch mesomere und induktive Effekte der Substituenten abgestimmt wird, verständlicherweise besonders von Substituenten am Stickstoff.

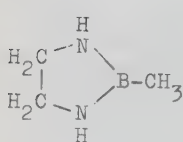
Die Einführung einer N-Phenylgruppe beispielsweise bewirkt eine beträchtliche Lockerung der B-N-Bindungsordnung infolge Resonanz des π -Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen Sextett und damit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. In Fig.21 sind zur Demonstration des Substituenteneinflusses die B-N-Absorptionen einiger offener Aminoborane zusammengestellt⁶¹⁾:

Aminoboran	$\nu_{\text{B-N}} \text{ cm}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{CH}_3)_2$	1530
$(\text{CH}_3)_2\text{N-B} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1417
$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{N-B}(\text{CH}_3)_2$	1388
$\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{N-B} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1383
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1372
$\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{N-B} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	1332

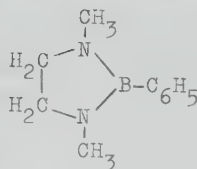
Fig.21

In den drei Diazaborolidinen dieser Arbeit (XLV), (XLVI) und (XLVII) ist infolge N-Phenylsubstitution von vornherein mit einem verminderten Doppelbindungscharakter und damit einer B-N-Absorption um 1380 cm^{-1} zu rechnen. Unklar war zunächst, welchen Einfluß die Nachbarschaft einer zweiten N-Phenylgruppierung im Fünfring sowie die tertiäre Alkylgruppe am Bor auf die Lage der B-N-Valenzschwingungsbande ausüben. Etwaige Ringspannung sollte erfahrungsgemäß die Frequenz erhöhen, während eine annähernd ebene Anordnung des N_2BC -Skeletts im Fall der Überlappung des leeren p_z -Orbitals des Boratoms mit den gefüllten p_z -Orbitalen der beiden Stickstoffatome im Mittel eine weitere Herabsetzung der B-N-Bindungsordnung und bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande erwarten ließ.

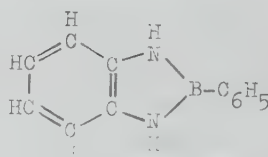
In der Literatur sind einzelne 1,3-Diazaborolane untersucht, allerdings keine N-phenylsubstituierten^{58), 62)}; z.B.



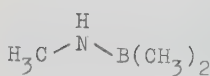
$$\nu_{\text{B-N}} = 1583\text{ cm}^{-1}$$



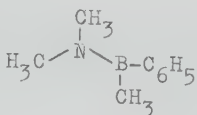
$$\nu_{\text{B-N}} = 1408\text{ cm}^{-1}$$



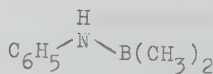
$$\nu_{\text{B-N}} = 1372\text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{B-N}} = 1525\text{ cm}^{-1}$$



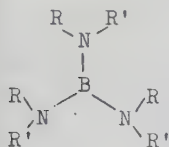
$$\nu_{\text{B-N}} = 1417\text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{B-N}} = 1332\text{ cm}^{-1}$$

Dabei zeigt eine Gegenüberstellung mit vergleichbaren offenen Aminoborane, daß keineswegs eine durchgreifende Verschiebung nach längeren Wellen (= kleineren Wellenzahlen) eintritt, sondern daß die $>\text{N-B-N}<$ -Valenzschwingung der N- und B-Substitution entsprechend im Bereich der normalen Aminoboran-Absorption von 1330 bis 1450 cm^{-1} erscheint.

Noch deutlicher wird dies, wenn man Tris-aminoborane betrachtet, in denen sich drei substituierte Amino-
gruppen am Bor befinden⁶³⁾:



R	R'	$\nu_{B-N} \text{ cm}^{-1}$
CH ₃	C ₆ H ₅	1353
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	1350
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1350

Fig.22

Sie zeigen ihre B-N-Schwingungen des BN₃-Skeletts sehr konstant bei 1350 - 1360 cm⁻¹.

Auf Grund eines ¹⁰B-Isotopenanteils von 18,83% im natürlichen Isotopengemisch ¹⁰B/¹¹B wird von vielen Autoren in den B-X-Schwingungen eine um 15 bis 35 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschobene schwächere Isotopenbande festgestellt. Sie erleichtert in vielen Fällen die Zuordnung.

In den Spektren der Diazaborolane (XLV), (XLVI) und (XLVII) erkennt man in allen drei Fällen zwischen 1340 und 1390 cm⁻¹ starke Banden mit einer schwachen Aufspaltung bzw. Schulter nach höheren Wellenzahlen zu, die der B-N-Valenzschwingung zuzuordnen sind (Fig.23). Bei den Verbindungen (XLV) und (XLVI) gilt es in diesem Gebiet zu unterscheiden von den symmetrischen Deformationsschwingungen der C-Methylgruppen, wie aus den Spektren der entsprechenden Carbinole (Fig.14 und 15) hervorgeht. In der methylgruppenfreien Verbindung (XLVII) hingegen erscheint die ungestörte B-N-Streckschwingung als sehr starke Bande bei 1368 cm⁻¹ mit der schwächeren Isotopenbande bei 1380 cm⁻¹.

Über die Lage von Bor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen der N₂B-C-Gruppierung findet man in der Literatur nur spärliche und widersprüchliche Angaben.

In Aminoboranen mit der Anordnung NBC₂ wird für die asymmetrische C-B-C-Streckschwingung ein Bereich von 1120 bis 1220 cm⁻¹ angegeben.

	Verbindung		
	(XLV)	(XLVI)	(XLVII)
$^{11}\text{B-N}$	1345 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	1368 cm^{-1}
$^{10}\text{B-N}$	1360	$1365^{\S}$	1380
$^{11}\text{B-C}$	1218	1215	1218
$^{10}\text{B-C}$	1235	1228	$1233^{\S\S}$

Fig.23 (§ Schulter, §§ verdeckt)

In den Spektren unserer Diazaborolidine (XLV), (XLVI) und (XLVII) fällt im bandenreichen "fingerprint-Gebiet" bei 1210 bis 1220 cm^{-1} eine mittelstarke, sehr lage- und formkonstante Bande auf, die auf der kurzwelligen Seite von einer ganz schwachen Bande flankiert wird. Diese Bande fehlt im Spektrum des dimeren "Wanzlick-Carbens", im Dianilinoäthan und in den drei zugehörigen Carbinolen, rührt also nicht von der C-N-Valenzschwingung oder C-H-Deformationsschwingung eines Ringinkrements her. Sie kann daher mit ziemlicher Sicherheit der B-C - Valenzschwingung in den Diazaborolidinen zugeordnet werden. Die sehr schwache kurzwelligere Bande stellt die zugehörige ^{10}B -Isotopenbande dar. Die genaue Lage ist in Fig.23 angegeben.

Gestützt wird dieser Befund dadurch, daß in den Spektren der beiden Trialkylcarbonylborsäuren (Fig.12 und 13, Seite 56) dieselben Banden etwas kurzwellig nach 1225 cm^{-1} verschoben wiederkehren. Im Spektrum der durch Einwirkung von AlCl_3 verengten Fünfringverbindung (LVII) (Seite 79), das Herr Dr. Witte freundlicherweise zur Verfügung stellte, erscheint ebenfalls bei 1215 cm^{-1} eine mittelstarke Bande, die wir der B-C-Valenzschwingung zuschreiben.

Die übrigen Banden in den Spektren von (XLV), (XLVI) und (XLVII) können durch Vergleich mit Ausgangsverbindungen und Abbauprodukten ohne größere Schwierigkeiten zugeordnet werden. Dazu wurden Vergleichsspektren aus der DMS-Spektrenkartei⁶⁴⁾ sowie die Bücher von L.J.Bellamy⁶⁵⁾ und N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley⁶⁶⁾ herangezogen.

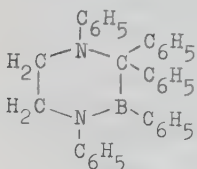
Verbindung				
XLV	XLVI	XLVII	XLIV	
3100 x 3080 m	3110 x 3080 m 3060 x	3110 x 3080 s 3060 s	3080 s	C-H _{arom} streck
2950 s 2865 x 2800 m 2730	2960 ss 2940 ss 2855 s 2750	2960 x 2940 s 2850 m	2950 2855	C-H _{aliph} streck (asym. + sym.)
1600 ss 1585 x	1600 ss 1575	1595 ss 1575 x	1600 ss 1575 x	C=C _{arom} streck
1505 x		1505 x	1507 s	B-N asym.streck vgl. Lit.62)
1495 ss	1495 ss	1495 ss	1495 ss	C-C _{arom} streck
1475 ss 1450 s 1438 s	1475 ss 1452 m 1438 s	1465 s 1455 x 1435 s	1470 s 1450 m 1438 s 1422 s	CH ₂ def, CH ₃ def (asym.) ³ def C-C _{arom} streck
1380 s 1372 x	1382			CH ₃ def (sym.)
1360 1345 ss	1365 x 1353 s	1380 1368 ss	1378 1360 ss	¹⁰ B-N streck ¹¹ B-N streck
1315 s 1300 ss	1310 s	1335 ss	1330 s 1315	C _{arom} -N ^{tert.} streck
1268 m 1255	1290 m 1270 m	1295 1270 s 1235 s	1290 x	-CR ₃ -Skelett + CH ₂ wagging
			1272 ss	B-Phenyl streck
1235 1218 s	1228 x 1215 s	(1233) 1218 s	1215 ss	¹⁰ B-C streck ¹¹ B-C streck
1160 s	1150 m	1165 m	1175 m	C _{aliph} -N streck
1130 m 1085 s 1075 m 1065 m 1028 978	1130 m 1103 s 1035 m 998	1100 1078 m 1050 1010 m	1100 m 1085 m 1030 m	CH ₃ rocking, CH ₂ wagging+twist. CH _{arom} in-plane rocking C-C streck
760 ss	767 s 760 s	775 m 760 s 750 ss	785 m 760 s 750 ss 722 ss	CH _{arom} out-of-plane wagging monosubstituiert. N-, C-, B-Phenyl
695 ss	695 ss	695 ss	695 ss	CH _{arom} out-of-plane ring-bending.

Fig.24

Angaben zu Fig.24:

streck = Streckschwingung, def = Deformationsschwingung;
ss = sehr starke, s = starke, m = mittelstarke, ohne
Bezeichnung = schwache Bande; x = Schulter.

Das Spektrum der Verbindung (XLIV) (Fig.20) ähnelt, wie bereits erwähnt, den Spektren der Diazaborolidine (Fig. 17, 18, 19), obwohl auf Grund von Abbaureaktionen und chemischem Verhalten (vgl. Abschnitt E 1c), Seite 47 ff) nur die angegebene Borapiperazin-Struktur in Frage kommt.



(XLIV)

Allerdings beweisen auch die im Spektrum von (XLIV) auftretende starke Bande bei 1272 cm^{-1} , die einer B-Phenyl-Streckschwingung zuzuordnen ist, sowie die starke Aufspaltung im Gebiet der wagging-Schwingungen aromatisch gebundener Wasserstoffatome zwischen 800 und

700 cm^{-1} , die das Vorhandensein von C-, N- und B-Phenylgruppen nebeneinander anzeigen, das Vorliegen einer B-Phenyl- und C-Phenylgruppierung.

Für die B-N-Streckschwingung im sicher spannungsarmen Sechsring kommt praktisch nur die starke Bande bei 1360 cm^{-1} mit der schwächeren ^{10}B -Isotopenbande bei 1378 cm^{-1} in Frage. Ein vergleichbares offenkettiges N- und B-phenylsubstituiertes Aminoboran (Fig.21) absorbiert um 1380 cm^{-1} . Eine ähnlich gute Übereinstimmung wurde von H.Witte in den thermisch umgelagerten Diborapiperazin-Derivaten aus Phenylisonitril und Boralkylen festgestellt (vgl. Seite 34).

Der B-C-Bindung im Ring gehört sehr wahrscheinlich die freilich reichlich starke Bande bei 1225 cm^{-1} an, während aus den relativen Intensitäten der C-H-Valenzschwingungen bei 3000 cm^{-1} und dem typischen Verlauf der Absorption um und unterhalb 1500 cm^{-1} die Anwesenheit der cyclisch eingebauten Dianilinoäthanstruktur hervorgeht. Da gegen- über den Diazaborolidinen kein Grund und auch kein Hin-

weis für große Veränderungen im Spektrum des Borapiperazinderivates (XLIV) vorliegt, läßt es sich ohne Zweifel als Stütze der vorgeschlagenen Struktur heranziehen. Eine Zuordnung im Einzelnen findet sich in Fig.24.

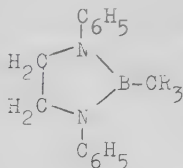
5) Nomenklatur von Borheterocyclen.

In der Literatur herrscht in der Bezeichnung von Bor-Stickstoff- oder Bor-Sauerstoff-Heterocyclen keine einheitliche Linie vor. Neben Trivialnamen werden zur Namensgebung völlige oder teilweise Rückführungen auf die entsprechenden Kohlenstoffringe verwendet und die Heteroatome durch Vorsilben aza-, oxa-, bora-, usw. gekennzeichnet. P.M.Maitlis⁶⁷⁾ schlägt vor, ungesättigte bor- und stickstoffhaltige Fünfringe als "Borole", gesättigte als "Borolidine" zu bezeichnen. Während für ungesättigte stickstofffreie Bor-Kohlenstoff-Fünfringe der Name "Borole" beibehalten wird, heißen gesättigte Verbindungen "Borolane".

Entsprechend werden ungesättigte borhaltige Sechsringe als "Borine", stickstoffhaltige gesättigte B,N,C-Sechsringe als "Bora-aza-cyclohexane", solche ohne Stickstoff als "Borinane" benannt.

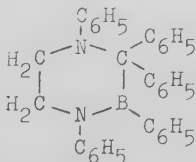
Die drei neuen Diazaborolane dieser Arbeit sind danach exakt zu bezeichnen als:

1,3-Diaza-2-trialkylcarbinyl-borolidin-2



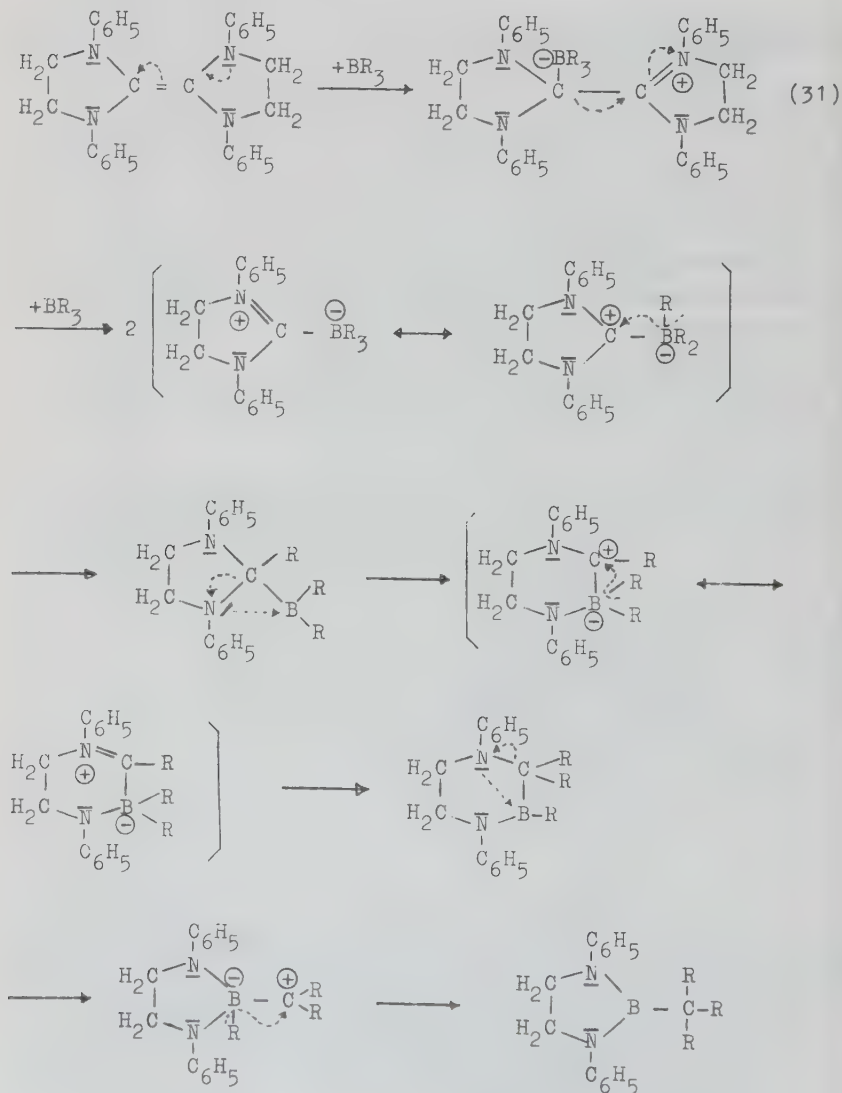
und die bisher als Borapiperazin-Derivat gekennzeichnete Verbindung (XLIV) als:

1,2,3,3,4-Pentaphenyl-2-bora-1,4-diaza-cyclohexan.



F) Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von Bis[1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] mit Trialkylboranen.

1) Gesamtübersicht:



2) Beschreibung der einzelnen Schritte:

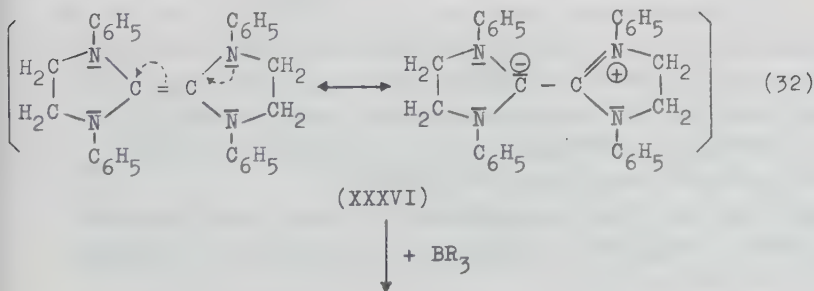
a) Reaktion der Trialkylborane mit Bis [1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden].

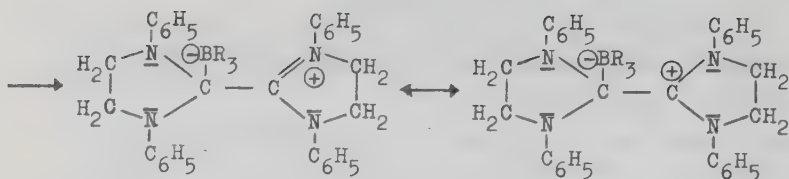
Die Meinungen über die Fähigkeit des Wanzlick-Dimeren, thermisch in zwei Carbenhälften zu spalten, sind immer noch geteilt. Seine Reaktionen können nach dem auf Seite 37 genannten Mechanismus von D.M.Lemal u.a.⁵⁴⁾ am Dimeren einsetzend gut erklärt werden. Auch die Versuche dieser Arbeit schließen eine rein thermische Spaltung aus und beginnen am Dimeren.

In unserem Fall tritt an die Stelle einer H-aciden Verbindung H-X die Lewis-Säure BR_3 . Den ersten Schritt stellt ihre elektrophile Anlagerung an das negative Zentrum bzw. an ein mesomeres Carbanion dar und entspricht der Komplexbildung aus BR_3 und Natriumalkylen. Maßgebend ist die Elektronenlücke am dreibindigen Bor.

Wie in Abschnitt E 1) an Hand der Umsetzung mit Bortriphenyl ausführlich dargelegt kann in diesem Fall die primäre betainartige Additionsverbindung (XXXIX) isoliert und damit dieser Schritt bewiesen werden. Bei einer thermischen Dissoziation des Dimeren in zwei Carbenhälften stünde auch beim Bortriphenylversuch einer Reaktion von zwei Molekülen Bortriphenyl mit einem Molekül Dimeren, d.h. mit zwei Carbenhälften nichts im Wege.

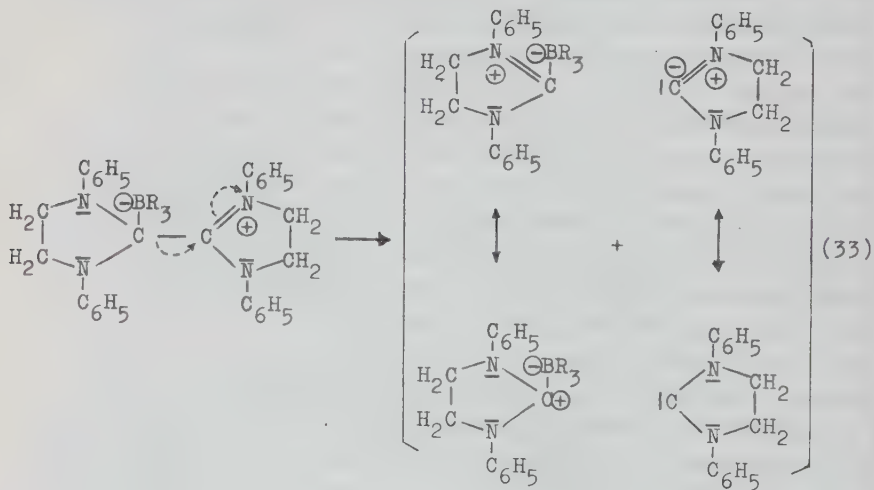
Die Additionsverbindung ist andererseits in einer ihrer sicher wenig beteiligten Resonanzgrenzformeln ein "B-Borylid" und Wanderung eines Alkylrestes an das positive B-Kohlenstoffatom wäre denkbar, wurde aber nicht beobachtet. (Vgl. Bildung von 2-Äthylhexanol-1, Seite 8).





(LI)

Der Elektronendruck der Stickstoffatome auf der einen Seite und der Zug der positiven Ladung auf der anderen Seite des Moleküls führen in Anwesenheit eines Carben-acceptors - z.B. Trialkylborane, nicht dagegen Bortriphenyl - vielmehr zur Spaltung in "α-Borylid" und in das nucleophile "Wanzlick-Carben":



(XXXVIII)

Dieses Carben bzw. das Carbanion des mesomeren Zwitterions lagert sich nun, möglicherweise synchron mit der Spaltung, an die Elektronenlücke des zweiten Moleküls Bortrialkyl an und bildet damit erneut das mesomeriefähige Betain des "Borylids" (XXXVIII).

Auch nach dem Lemal-Mechanismus entstehen letztlich zwei Moleküle "Borylid", eines davon durch direkte Anlagerung des Carbens an BR_3 .

b) Umlagerung des "Borylids":

Wie die Umsetzung von Lithiumtetrabutylboranat mit Alkylierungsmitteln zeigt, lagern sich die durch Hydrid-
abspaltung aus einer α -CH₂-Gruppe entstehenden "Borylide"
sofort um zum gemischten Boralkyl, d.h. ein Rest R löst
sich nach einem der in Abschnitt A 8) (Seite 26 ff.) ge-
nannten Mechanismen vom Bor ab und wandert an den Car-
bonium-Kohlenstoff.

Das durch 1:1-Addition von BR₃ an CO entstehende "Borylid"
erfährt die gleiche Umlagerung⁴⁸⁾:

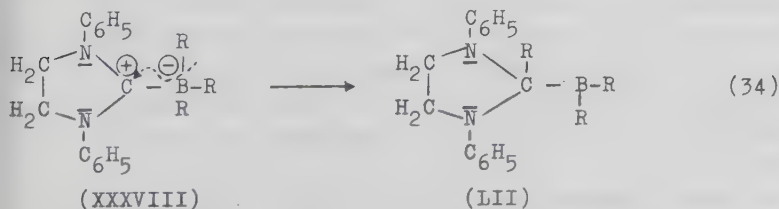


Auch die 1:1-Addukte von Isonitrilen an Boralkyle⁶⁾
stabilisieren sich in analoger Reaktion:



Unseren Versuchen lag der Gedanke zugrunde, der positi-
ven Ladung ein Mesomeriefeld anzubieten und sie dadurch
zu stabilisieren. Damit sollte auch die Umlagerungs-
tendenz verringert werden. Alkylgruppen sitzen aber zu
locker am Bor und bereits bei 35°C, der Temperatur des
siedenden Äthers, wandern Methyl-, Äthyl- und Butylreste,
wie auch aus den Umsetzungen der entsprechenden Boralkyle
mit Phenylisonitril hervorgeht.

In unserem Fall stabilisiert sich das "Borylid" (XXXVIII)
in der selben Weise durch Alkylwanderung zum gemischten
Boralkyl über die Carboniumionstruktur:

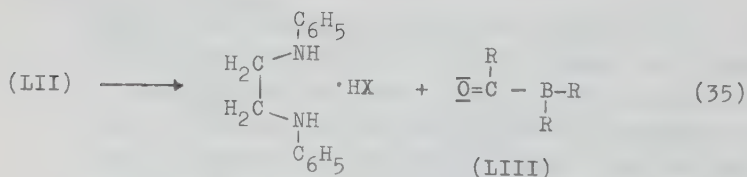


Diese 1,3-Diphenyl-2-alkyl-imidazolidinyl-2-dialkylbor (LII) hofften wir nach den damals bekannten Ergebnissen aus den Ansätzen isolieren zu können.

Es ist ein Isomeres des tatsächlichen Endproduktes 1,3-Diphenyl-2-trialkylcarbinyl-2-boraimidazolidin.

Saure Hydrolyse sollte Aufspaltung des Fünfringes bewirken unter Bildung von 1,2-Dianilinoäthan und Acyl-dialkylbor, Oxydation sollte daraus 2 Moleküle primären Alkohol (Methanol, n-Butanol, Benzylalkohol) und 1 Molekül Essigsäure, Valeriansäure oder Phenylessigsäure freimachen. Die genannten Säuren konnten aber trotz intensiven Suchens nicht in greifbaren Mengen gefunden werden. Bei einigen Oxydationsversuchen an nicht vorgereinigter Butylverbindung (XLVI) war zwar nach Ansäuern der alkalischen Oxydationslösung typischer Valeriansäuregeruch festzustellen, doch handelte es sich nur um nicht eindeutig identifizierbare Spuren. Auch die primären Alkohole konnten nur in Spuren nachgewiesen werden.

Man kann jedoch daraus ableiten, daß (LII) eine reale Zwischenstufe im Umlagerungszyklus darstellt.



Bei einem Protonolyseversuch in Diglyme mit Propionsäure an der Butylverbindung (XLVI) war mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Valeraldehyd nachzuweisen.

Acyl-dialkylbor (LIII) tritt nach M.E.D.Hillman⁴⁸⁾ bei der Reaktion von CO mit BR_3 als nicht isolierbare Zwischenstufe auf, die sich dort zum Hexaalkyl-dibora-dioxan dimerisiert oder bei höherer Temperatur zum Trialkylcarbinyl-boroxol trimerisiert (vgl. Schema der Reaktion auf Seite 33). Letzteres gibt bei der Oxydation ebenfalls Trialkylcarbinol.

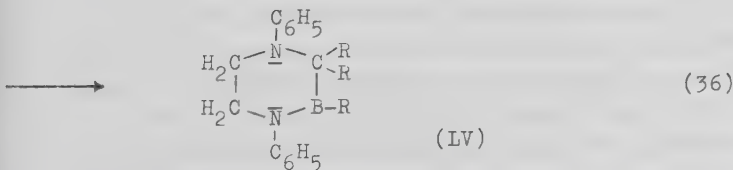
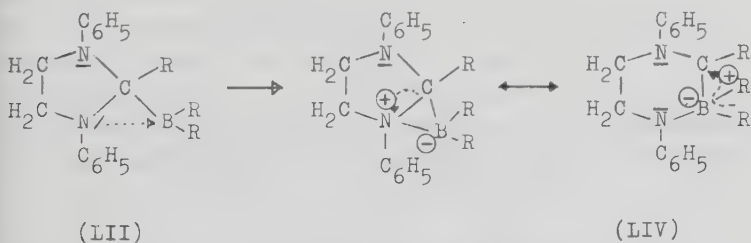
Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sich in unserem Fall

das Boroxol bzw. die Trialkylcarbinylborsäure bei Raumtemperatur nachträglich spontan in der sauren Hydrolyse-lösung oder in der alkalischen Oxydationsmischung aus Acyl-dialkyl-bor (LIII) bildet. Viel eher wäre das durch Dimerisierung des Acyl-dialkyl-bors entstehende Hexa-alkyl-diboradioxan zu erwarten, das bei der Oxydation der Butylverbindung n-Butanol und Di(n)butylketon liefern sollte. Dibutylketon, auch Aceton oder Dibenzylketon wurden in keinem Fall gefunden.

Es ist daher auszuschließen, daß die Reaktion von Bor-alkylen mit dem Wanzlick-Dimeren bei den angewandten Reaktionsbedingungen auf der Stufe des einmal umgelager-ten "Borylids" (LII) stehen bleibt.

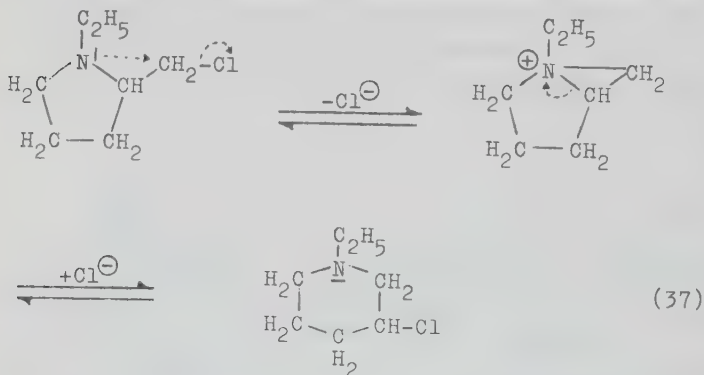
c) Ringerweiterung zum 1,4-Diphenyl-2-bora-piperazin-derivat:

In einem zweiten Schritt bringt die durch Anteiligwerden des freien Elektronenpaares eines Stickstoffatoms am dreibindigen Bor mögliche Ausbildung einer Borazan-bindung eine weitere intramolekulare Umlagerung in Gang. Über einen Dreiring-Zwischenzustand führt sie wahrschein-lich synchron zu Ringerweiterung und erneuter Alkyl-wanderung.



Die Ausbildung der semipolaren Borazan-Bindung bewirkt, daß das koplanar-trigonal gebaute dreibindige Boralkyl übergeht in tetraedrische sp^3 -Hybridisierung. Die Zwischenstufe des stark gespannten dreigliedrigen N-B-C-Ringes hat sicher keine besondere Stabilität; der cyclisch gebundene Imonium-Stickstoff löst durch Heranziehen der Valenzelektronen seine Bindung zum Kohlenstoff, möglicherweise unter Mithilfe eines partiell negativierten, ablösebereiten Alkylrestes am tetravalenten Bor, der den Kohlenstoff gleichzeitig mit der Lösung der N-C-Bindung nucleophil im Sinne einer S_Ni -Reaktion substituiert. Auf diese Weise muß man als Grund für die Alkylwanderung von B nach C nicht unbedingt die Existenz eines intermediären Carboniumions fordern.

Vergleichbare cyclische Imonium-Ionen spielen nach R.C.Fuson und C.L.Zirkle⁶⁸⁾ eine entscheidende Rolle bei der großen Reaktionsfähigkeit bestimmter heterocyclischer Amine wie N-Äthyl-2-chlormethyl-pyrrolidin gegenüber nucleophilen Reagenzien.



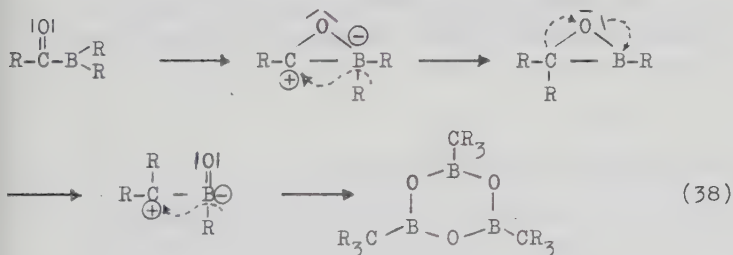
Unter Mithilfe des benachbarten Stickstoffs verlaufen charakteristische Reaktionen an diesem System unvergleichbar schneller als an Verbindungen, wo eine anchimere Beschleunigung durch Nachbargruppenbeteiligung nicht gegeben ist.

In unserem Fall übernimmt die Rolle des nucleophilen Reaktionspartners intramolekular eine anionisch gelocker-

te Alkylgruppe des Bors.

In den $R_4B^{\ominus}$ -Anionen ist wie in den $R_4N^{\oplus}$ -Kationen die Ladung keineswegs streng auf das Zentralatom lokalisiert. Wegen der verschiedenen Elektronegativitäten (C 2,5; B 2,0; N 3,0) der Elemente ziehen die elektro-negativeren Bindungspartner des Boratoms die Valenz-elektronen an sich, d.h. der α -Kohlenstoff einer Alkyl-gruppe am Bor trägt eine negative Partialladung und ist dadurch zu seiner Ablösung und nucleophilen Verdrängungs-reaktion vorbereitet⁶⁹⁾.

Auf gleiche Weise erklärt sich die Trimerisierung der Acyl-dialkylbor-Zwischenstufe zu Trialkylcarbinylboroxol bei der Umsetzung von CO mit Boralkylen (Seite 33):



Daß sich die Zwischenstufe (LII) nicht dimerisiert wie das umgelagerte Additionsprodukt aus Phenylisonitril und Trialkylboranen⁶⁾ hat seinen Grund sicherlich in der sterischen Hinderung am Stickstoff. Intramolekular da-gegen kann sich der Dreiring trotz geringer Stabilität infolge der dichten Nachbarschaft zum Reaktionszentrum sicher leicht bilden.

Der durch die beschriebene Umlagerung entstandene Sechs-ring kann bei den Umsetzungen mit Trimethylboran, Tri-(n)butylboran und Tribenzylboran nicht gefaßt werden. Er sollte, falls er das Endprodukt der Reaktion darstellt, nur relativ schwer zu hydrolysieren sein und bei der Oxydation neben einem Mol primären Alkohol (Methanol, n-Butanol, Benzylalkohol) ein Mol Keton (Aceton, Di-n-butylketon, Dibenzylketon) liefern, wäre also vom tat-

sächlichen Endprodukt eindeutig zu unterscheiden.

Wie bereits erwähnt, wurden bei den Boralkyl-Versuchen aus den gereinigten Verbindungen, deren Struktur es zu ermitteln galt, durch Hydrolyse und Oxydation weder die genannten primären Alkohole noch die Ketone erhalten.

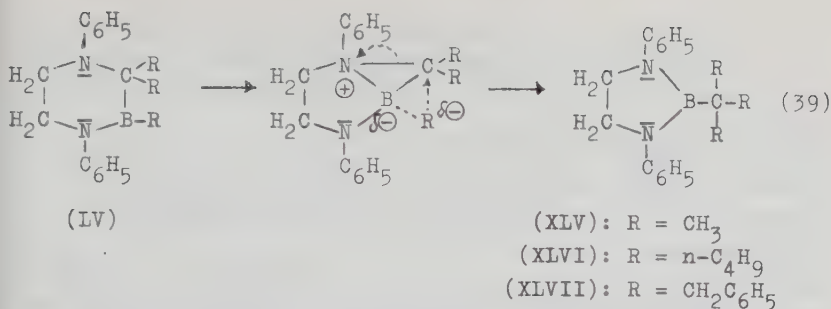
Beim Versuch mit Bortriphenyl hingegen entsteht in kleiner Menge als Produkt der offenbar unverhältnismäßig schwerer eintretenden Umlagerungsreaktionen 2-Bora-1,2,3,3,4-pentaphenyl-piperazin, das Phenylderivat eben dieses Sechsringes, was als Bestätigung des primär mehr theoretisch abgeleiteten Reaktionsweges zu bewerten ist. Die genannte Verbindung ist relativ stabil gegen Luft, praktisch vollkommen gegen verdünnte kalte Mineralsäuren und gibt bei der Oxydation, wie in Abschnitt E 1c) beschrieben wird, die charakteristische $>C(C_6H_5)_2$ -Gruppierung in Form von Benzophenon.

d) Ringverengung zum 1,3-Diazaborolidin:

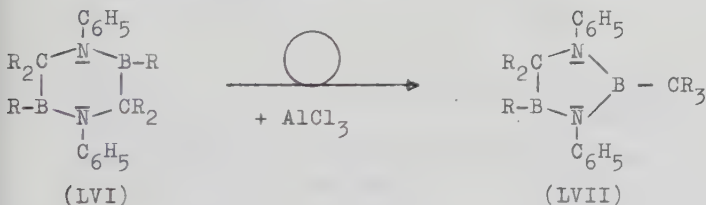
Von Bortrialkylen ausgehend erfahren die Verbindungen (LV) eine weitere, letzte intramolekulare Umlagerung unter Ringverengung. Sie beginnt damit, daß das noch freie π -Elektronenpaar des zum Bor β -ständigen Stickstoffatoms mit dem des benachbarten Stickstoffs in Konkurrenz tritt. Es bildet sich erneut eine Borazan-Bindung aus zum cyclischen Imonium-Zwitterion, das sich in genau gleicher Weise wie in der vorherigen Stufe unter Spaltung der C-N-Bindung stabilisiert. Unter Ringverengung zum Fünfring entsteht nun das Endprodukt der vielfältigen Umlagerungen, nämlich:

1,3-Diphenyl-2-trialkylcarbinyll-1,3-diaza-borolidin-(2).

Als treibende Kraft kann man den Energiegewinn bei der Entstehung eines resonanzfähigen Systems im thermodynamisch offenbar begünstigten Fünfring annehmen. Es ist das Bestreben beider Stickstoffatome, am leeren p_z -Orbital des Boratoms gleichberechtigt anteilig zu werden.



Ein interessantes Analogon zur letztgenannten Umlagerung fand kürzlich H. Witte⁷⁰⁾ bei der Behandlung der durch Reaktion von Bortributyl mit Phenylisocyanid entstehenden B-C-N-Sechsringe (vgl. Seite 34) mit Aluminiumchlorid. Dabei entsteht ein Isomeres der Ausgangsverbindung, das bei der Oxydation neben Dibutylketon Tributylcarbinol liefert. Es hat die Struktur (LVII):



Seine Entstehung aus (LVI) wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Lewis-Säure AlCl₃ das π -Elektronenpaar eines Stickstoffatoms beansprucht und dadurch am benachbarten Boratom die Lücke wieder herstellt. Letzteres kann nun zusammen mit dem Nachbarboratom des anderen Stickstoffs um dessen π -Elektronenpaar konkurrieren, es kommt schließlich zur Bildung des genannten Dreiring-Übergangszustandes, zur Spaltung der N-C-Bindung und damit zur Ringverengung unter Entstehung der Trialkylcarbinylgruppierung.

Es war zu erwarten, daß durch Wiederholung des gleichen Schrittes, freilich sehr viel schwieriger, auch die nochmalige Ringverengung zum B-N-B-N-Vierring (1,3-Diaza-2,4-diboretidin) möglich ist. Sie gelang J. Casanova jr. und Mitarbeitern durch kurzes Erhitzen von Verbindungen der Art (LVI) auf 300°C im geschlossenen Rohr⁴⁹⁾.

Experimenteller Teil.

A) Vorbemerkungen.

Sämtliche angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit einem Heizmikroskop der Firma H.Bock, Frankfurt/Main bestimmt.

Die Verbrennungsanalysen wurden von Herrn Zankel in unserem Institut angefertigt. Für seine Mühewaltung bei den teils sehr empfindlichen Substanzen sei ihm herzlich gedankt.

Die thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmungen führte Dipl.Chem. G.Bittner mit einem Dampfdruck-Osmometer (Modell 301 A) der Firma Mechrolab Inc., Calif./USA aus. Auch ihm wird herzlich gedankt; ebenso Herrn A.Hertwig für die Anfertigung von Photographien der Originalspektrogramme und Abbildungen.

B) Gaschromatographie.

Zur Gaschromatographie standen die Modelle Perkin-Elmer-Fraktometer 116 und F20 (mit Flammenionisationsdetektor) zur Verfügung.

1) Trennung und Identifizierung der Octanole.

Ein Testgemisch aus gleichen Mengen der angegebenen authentischen Vergleichspräparate wurde an Di-n-decylphthalat, Di-n-nonylphthalat oder Kombinationen wie Di-n-decylphthalat + Polyäthylenglykol einwandfrei getrennt. Beispiel:

2 Meter Di-n-nonylphthalat-Säule (PE 116)
T=150°C, Trägergas He, Strömung 60 ml/min

	Retentionszeit
n-Octanol-(4)	8,7 min
n-Octanol-(3)	8,9 min
n-Octanol-(2)	9,4 min
2-Äthylhexanol-(1)	11,5 min
n-Octanol-(1)	15,0 min.

2) Identifizierung von 1,2-Dibrombutan.

2 Meter Di-n-nonylphthalat-Säule (PE 116)

T=150°C, Trägergas He

	Retentionszeit
2,3-Dibrombutan	14,1 min
1,2-Dibrombutan	15,6 min.

3) Nachweis von Äthan.

Ein Vergleichspräparat wurde durch Zersetzen von Äthylmagnesiumjodid mit Wasser gewonnen.

2 Meter Säule Molekularsieb 5A (PE 116)

T=150°C, Trägergas He

	Retentionszeit
Spuren mitgeschleppten Stickstoffs	0,6 min
Äthan	2,1 min
Spuren Butan im Vergleichspräparat	4,7 min.

4) Trennung von Benzyl-n-propyl-carbinol und Phenyl-n-butyl-carbinol.

2 Meter Säule 0,1% Emulphor O auf Perlon 0,22 mm

(PE F20), T=120°C, Strömung 10 ml N₂/40 sec,

Druck: 1,4 atm N₂, 0,58 atm Luft, 0,58 atm H₂.

	Retentionszeit
Benzyl-n-propyl-carbinol	6,1 min
Phenyl-n-butyl-carbinol	8,1 min
(eingespritzt als 10%ige Lösungen in Äther).	

C) Darstellung von Lithiumtetra-n-butylboranat:

Unter nachgereinigtem Stickstoff läßt man zu einer Lösung von n-Butyl-lithium in Äther oder Petroläther⁷¹⁾ (Gehaltsbestimmung nach der Doppeltitrationmethode⁷²⁾) die äquimolare Menge Bortri-n-butyl⁹⁾ zutropfen, rührt anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur und läßt über Nacht stehen. Arbeitet man in Diäthyläther, so zieht man

das Lösungsmittel im Vakuum ab. In Petroläther entsteht das Boranat als dicker Niederschlag, der durch Filtrieren unter Stickstoff oder Zentrifugieren abgetrennt wird. $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ hinterbleibt als völlig farblose, sehr luftempfindliche kristalline Verbindung. Sie wird mit trockenem Petroläther gewaschen, unter Stickstoff filtriert und im Hochvakuum bei einer Temperatur unter 50°C vom Lösungsmittel befreit.

D) Umsetzungen mit Lithiumtetra(n)butylboranat.

1) Reaktion von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ mit Monobromessigsäureäthylester:

Apparatur: Dreihalskolben (500 ml) mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffeinlaß. An den Kühler angeschlossen: Waschflasche mit Brom/Chloroform.

Zu einer Lösung von 28,5 g (115 mmol) $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in 250 ml Diäthyläther werden unter Rühren 20 g (115 mmol) sauber destillierter Monobromessigsäureäthylester langsam zugetropft. Unter Aufsieden des Äthers fällt schnell ein farbloser Niederschlag von LiBr aus, die Lösung färbt sich intermediär gelbgrün. Danach wird 5 Stunden im Wasserbad weitererhitzt, der Äther über eine verspiegelte Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert und der Niederschlag abgetrennt.

Er bestand aus 8,0 g (93 mmol) LiBr (Ausbeute 80% d.Th.) und 2,5 g (10 mmol) nicht umgesetztem Ausgangskomplex, der mit wenig Äther herausgelöst werden kann.

Die Lösung wurde zunächst durch Destillation im Wasserstrahlvakuum bei in Methanol/Trockeneis gekühlter Vorlage aufgeteilt in eine niedrigsiedende (bis $80^\circ\text{C}/18\text{ mm}$) und eine hochsiedende Fraktion.

a) Rektifikation der borfreien niedrigsiedenden Fraktion ergab 6,5 g (90 mmol) Essigsäureäthylester vom $\text{Kp. } 77^\circ\text{C}$ (Ausbeute 78,5% d.Th. bezogen auf eingesetzten Komplex). Er wurde durch IR-Spektrum, Brechungsindex ($n^{20}=1,3700$) und gaschromatographischen Vergleich identifiziert.

Bei 155-165°C gingen weitere 5,0 g einer bromhaltigen Fraktion über, die zum größten Teil aus nicht umgesetztem Bromessigester bestand und wahrscheinlich etwas Capronsäureäthylester enthielt (schwache IR-Banden bei 1743 cm^{-1} und 1178 cm^{-1} , die im Spektrum des Bromessigesters fehlen und lagemäßig mit dem eines Vergleichspräparates übereinstimmen).

Die hochsiedende borhaltige Fraktion wurde in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst der Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid unterworfen.

Dazu wird die Lösung in einem Dreihalskolben (500 ml) mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit 120 ml 3n-Natronlauge versetzt. Bei kräftigem Rühren läßt man ca. 65 ml 30%iges Hydroperoxid in dem Maße zutropfen, daß die Lösung im Sieden bleibt und erhitzt anschließend noch eine Stunde zum Rückfluß. Über eine Kolonne destilliert man darauf die Hauptmenge des Tetrahydrofurans ab, extrahiert die wäßrige Lösung im Kutscher-Steudel-Flüssigkeitsextraktor mit Äther und trocknet mit Natrium- oder Magnesiumsulfat.

Die fraktionierte Destillation ergab:

21 g n-Butanol vom Kp. 115-118°C (285 mMol; 84% d.Th.),
12,5 g Octanole vom Kp. 170-180°C (96 mMol; 83,5% d.Th.),
die nach der gaschromatographischen Untersuchung aus ca. 95% n-Octanol-(4) und 5% n-Octanol-(3) und n-Octanol-(2) bestehen.

Analyse:

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (130,2)

Einwaage: 4,225 mg; CO_2 : 11,453 mg; H_2O : 5,268 mg

gef. C 73,93 % H 13,95 %

ber. C 73,78 % H 13,93 %.

Reaktion von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ mit Benzhydrylchlorid:

Apparatur: wie D 1).

Zu einer schwach siedenden Lösung von $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in absolutem Diisopropyläther (leicht trübe Lösung) läßt man unter kräftigem Rühren die Lösung einer äquimolaren Menge

Benzhydrylchlorid zügig zutropfen und erhitzt kurze Zeit weiter. Mit LiCl scheidet sich als völlig farbloser Niederschlag der intermediäre Komplex (X) ab, geht aber im Zuge der Weiterreaktion langsam wieder in Lösung. Nach 30 bis 60 Minuten werden Niederschlag und Lösung getrennt und einzeln aufgearbeitet. Ein typischer Ansatz sei beschrieben:

36,5 g (150 mMol) $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, 30,5 g (150 mMol) Benzhydrylchlorid, 100 ml Diisopropyläther.

Zutropfdauer: 30 Minuten; danach wurde eine weitere Stunde erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

a) Niederschlag:

Der abzentrifugierte Niederschlag wurde mit Isopropyläther ausgewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Er wog 42 g und enthielt 6,5 g (150 mMol; Ausbeute 100%) LiCl.

Da eine einfache Trennung von LiCl und Carboniumkomplex durch Herauslösen eines Partners nicht gelang, wurde eine maßanalytische Bestimmung von Chlor und Bor vorgenommen.

2,50 g Niederschlag eines Ansatzes aus 10 mMol $\text{LiB}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, der in der beschriebenen Weise gewonnen wurde, enthielten laut Chloridbestimmung nach Volhard 0,405 g (9,5 mMol) Lithiumchlorid (Ausbeute 95% d.Th.).

Einwaage: 183,5 mg

Verbrauch: 14,0 ml n/20 AgNO_3

$$\% \text{ LiCl} = \frac{14,0 \cdot (35,46 + 6,94) \cdot 100}{20 \cdot 183,5} = 16,2.$$

Borbestimmung: (nach Oxydation mit Ierhydrol und Zusatz von Mannit)

Einwaage: 115,3 mg, reduziert um den ermittelten LiCl-Gehalt von 16,2%: 96,6 mg

Verbrauch: 4,8 ml n/20 NaOH (gegen Phenolphthalein)

$$\% \text{ B} = \frac{4,8 \cdot 10,84 \cdot 100}{20 \cdot 96,6} = 2,70$$

Berechnet für den Carboniumkomplex (X): 2,66 % B.

Umsetzung mit verdünnter Natronlauge:

2 g Niederschlag wurden mit 20 ml 1n-NaOH versetzt und mit etwas Hydroperoxid kurz aufgeköcht. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus Ligroin borfrei waren und bei 67-68°C schmolzen. Das IR-Spektrum stimmte mit dem von Benzhydrol vollkommen überein.

Ausbeute: 0,7 g Benzhydrol (95% d.Th.).

b) Thermische Zersetzung des Niederschlags:

Die gesamte Menge (42 g) wurde unter Stickstoff in einen Destillierkolben mit kurzem absteigenden Kühler gebracht und im Wasserstrahlvakuum langsam auf 200°C erhitzt. Das borhaltige Destillat (100-160°C/15 mm) wurde mit Hydroperoxid oxydiert und lieferte nach Rektifikation der einzelnen Fraktionen bei

118°C 13 g n-Butanol (176 mMol)

75-80°C/15 mm . . . 2 g Octanol-Gemisch (15 mMol),
bestehend zu 60% aus n-Octanol-(4)
und zu 40% aus 2-Äthylhexanol-(1).
Ausbeute: 17% d.Th.

49-50°C/0,05 mm . . 3 g Diphenylmethan (18 mMol),
Ausbeute: 20% d.Th.

54-55°C/0,05 mm . . 10 g 1,1-Diphenylpentan (45 mMol),
Ausbeute: 51% d.Th.

Analyse:

C₁₇H₂₀ (224,3)

Einwaage: 4,635 mg; CO₂: 15,439 mg; H₂O: 3,676 mg
gef. C 90,85 % H 8,87 %
ber. C 91,01 % H 8,99 %.

Als Rückstand der thermischen Zersetzung blieben neben borhaltigem Harz 6,5 g LiCl.

c) Aufarbeitung der Lösung:

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde wie üblich oxydiert. Die fraktionierte Destillation des Ätherextraktes ergab:

115-118°C 10 g n-Butanol (135 mMol)
75-80°C/15 mm 4 g Octanole (31 mMol),
Ausbeute: 50%, bestehend zu
95% aus n-Octanol-(4).
51-53°C/0,05 mm 6,5 g Diphenylmethan (39 mMol),
Ausbeute: 63% d.Th., erstarrte
nach Anreiben, Schmp. 25°C

Analyse:

$C_{13}H_{12}$ (168,2)

Einwaage: 3,728 mg; CO_2 : 12,669 mg; H_2O : 2,399 mg
gef. C 92,68 % H 7,20 %
ber. C 92,81 % H 7,19 %.

60-63°C/0,08 mm 2,5 g 1,1-Diphenylpentan (11 mMol),
Ausbeute: 17,5% d.Th. (mit
Diphenylmethan verunreinigt).

Die genannten Kohlenwasserstoffe wurden durch IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

d) Isolierung von 1,2-Dibrombutan.

Der Inhalt der während der Reaktion angeschlossenen Waschflasche mit Brom/Chloroform wurde mit Sulfitlösung bis zur Entfärbung des Broms behandelt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert.

50-51°C/16 mm 2,5 g 1,2-Dibrombutan (11 mMol),
Ausbeute: 7,3% d.Th.

Analyse:

$C_4H_8Br_2$ (215,9)

Einwaage: 4,835 mg; CO_2 : 4,020 mg; H_2O : 1,879 mg
gef. C 22,59 % H 3,87 %
ber. C 22,25 % H 3,74 %.

3) Reaktion von $LiB(C_4H_9)_4$ mit Triphenylchlormethan.

Apparatur: wie D1).

Nach Spülen der Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff werden 45 g $LiB(C_4H_9)_4$ (180 mMol) in 200 ml absolutem Diisopropyläther zu einer klaren Lösung gelöst und bei

Raumtemperatur 50 g (180 mmol) Triphenylchlormethan gelöst in 80 ml absolutem Benzol langsam zugetropft. An der Eintropfstelle bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, es tritt schwache Erwärmung ein und die Lösung färbt sich gelb-orange. Danach wird noch zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung fast vollständig entfärbt.

Nach Abkühlen wurden unter Rühren 300 ml Petroläther zugesetzt, um eventuell gebildetes Triphenylmethylcarboniumtetrabutylboranat auszufällen. Doch der Niederschlag vermehrte sich dabei nicht.

Unter Stickstoff werden Niederschlag und Lösung mittels einer Tauchfritte getrennt und einzeln aufgearbeitet.

a) Niederschlag:

Nach Auswaschen mit Petroläther hinterblieben 8,0 g farblose Substanz, die unschwer als LiCl identifiziert wurde, verunreinigt mit wenig borhaltiger organischer Substanz. Ausbeute: 100%.

b) Lösung:

Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 86 g eines stark borhaltigen Öls zurück.

Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum können bei 90-100°C/16 mm 28 g (155 mmol) praktisch reines Bortri-n-butyl zurückgewonnen werden. Als Rückstand erhält man unreines 1,1,1-Triphenylpentan.

Die Oxydation des borhaltigen Öls mit $H_2O_2/NaOH$ in der beschriebenen Weise und Destillation liefert neben den Lösungsmitteln Äther, THF und Benzol (34-80°C) sowie einer kleinen Zwischenfraktion aus n-Butanol und THF (90-100°C) schließlich 43 g (580 mmol) n-Butanol bei 115-118°C. Als Rückstand bleiben auch hier 48 g (160 mmol) 1,1,1-Triphenylpentan (Rohausbeute: 89% d.Th.) in Form einer schwach gelben wachsartigen Masse.

Zur Reinigung wurden 15 g davon in wenig Petroläther gelöst und auf einer Säule an 385 g basischem Aluminiumoxid Woelm chromatographiert. Eluiert wurde mit Petroläther (Kp. 50-55°C). Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir 13 g völlig farblose Kristalle, die nach

zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 56°C zeigten. Mischschmelzpunkt mit authentischem 1,1,1-Triphenylpentan (aus Triphenylchlormethan und Lithium-butyl) ergab keine Depression, die IR-Spektren stimmten vollkommen überein.

Analyse:

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300,4) Schmp. 56°C ; Kp. $180^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm}$
Einwaage: 4,368 mg; CO_2 : 14,689 mg; H_2O : 3,147 mg
gef. C 91,72 % H 8,06 %
ber. C 91,95 % H 8,05 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

kryoskopisch in Benzol.

Einwaage: 0,5951 g ; 22 ml Benzol ; $\Delta t = 0,536^{\circ}$;

$$E_{\text{Benzol}} = 5,13; \quad d_{\text{Benzol}}^{20} = 0,8786$$

$$\text{MG} = \frac{0,595 \cdot 5,13 \cdot 1000}{22 \cdot 0,8786 \cdot 0,536} = 295 ; (\text{ber. } 300,4)$$

c) Isolierung von 1,2-Dibrombutan:

In der angegebenen Weise wurden hier 2,5 g (12 mmol)

1,2-Dibrombutan gewonnen (Ausbeute: 6,7% d.Th.) und durch Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert.

E) Darstellung von $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{n-C}_4\text{H}_9]$:

Bei sorgfältigem Luftausschluß läßt man unter Rühren zu einer Lösung von Lithium-n-butyl in Petroläther die äquimolare Menge Bortribenzyl⁷³⁾, gelöst in Petroläther oder wenig Benzol, zutropfen. In exothermer Reaktion fällt unter intermediärer Gelbfärbung der Lösung der gemischte Boranatkomplex aus. Nach einstündigem Erwärmen auf $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ und Stehen über Nacht zeigt die farblose Lösung einen negativen Gilman-Test⁷⁴⁾.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit absolutem Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei maximal 50°C getrocknet. Ausbeute: 75-80% d.Th.

a) Bestimmung von Lithium und Bor:

Dazu lösten wir den Komplex (MG 348,25) in Wasser, kochten unter Zusatz einiger Tropfen reinen 30%igen Hydroperoxids kurz auf und titrierten den Alkaligehalt mit n/20 Salzsäure gegen Methylrot.

Auf Zusatz von ca. 1 g Mannit läßt sich die Borsäure anschließend in der gleichen Probe bestimmen (Phenolphthalein als Indikator).

Einwaage: 227,7 mg

Verbrauch: 14,1 ml n/20 HCl

$$\% \text{ Li} = \frac{14,1 \cdot 6,94 \cdot 100}{20 \cdot 227,7} = 2,14 ; (\text{ber. } 2,00 \%)$$

Zusatz von Mannit:

Verbrauch: 14,0 ml n/20 NaOH

$$\% \text{ B} = \frac{14,0 \cdot 10,84 \cdot 100}{20 \cdot 227,7} = 3,34 ; (\text{ber. } 3,12 \%).$$

b) Darstellung von Tribenzylboran:

Zur Darstellung von Tribenzylboran wurde nach der von R.Köster und G.Bruno ausgearbeiteten Vorschrift⁷³⁾ verfahren.

Ansatz: 253 g (2 Mol) Benzylchlorid, das an einer Säule von basischem Aluminiumoxid gereinigt wurde,
48,6 g (2 Grammatome) Magnesium,
95 g (0,67 Mol) Bortrifluorid-ätherat,
500 ml absoluter Diäthyläther.

Ausbeute: 110 g Tribenzylboran, entspricht 39% d.Th., farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Kp. 160-162°C/0,1 mm), die bei längerem Stehen zu Kristallen erstarrt.

F) Umsetzung von Lithiumtribenzyl-n-butylboranat (XI) mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat.

Apparatur: Dreihalskolben (500 ml) mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler und Stickstoffeinlaß. An den Kühler angeschlossen: Waschflasche mit Brom/Chloroform, Kühlfalle in Methanol/Trockeneis, ein mit Silicagel gefülltes Trockenrohr und ein

Gasometer zur quantitativen Bestimmung
von entweichendem Äthan mit gesättigter
Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit.

35 g (100 mMol) gemischter Komplex (XI) werden in 300 ml Äther völlig klar gelöst und schwach erwärmt. Unter Rühren läßt man eine Lösung von 20 g (105 mMol) Oxoniumsalz⁷⁵⁾ in 20 ml Methylenchlorid langsam zutropfen und hält fünf Stunden am gelinden Sieden.

Danach befinden sich im Gasometer 1,8 Liter Äthan (17°C; 745 Torr). Ausbeute: 75% d.Th.

Beim Filtrieren der Lösung unter Stickstoff bleiben 9,0 g LiBF_4 zurück. Ausbeute: 95% d.Th.

a) Die Lösung wird im Wasserbad eingedampft und der Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in THF unterworfen. Dazu tropften wir langsam eine Mischung von 30%igem H_2O_2 und 1n-Natronlauge zur gerührten Lösung der Reaktionsprodukte in Tetrahydrofuran. Nachdem keine spontane Erwärmung mehr feststellbar war, wurde eine halbe Stunde gekocht, danach mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt kurz mit Sulfitlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Die fraktionierte Destillation ergab folgende Hauptfraktionen:

34-100°C Äther, THF und Spuren Butanol
100-105°C/15 mm . 17 g Benzylalkohol (158 mMol),
charakterisiert durch IR-Spektrum
und Analyse des Phenylurethans vom
Schmp. 75°C (Lit. 75-76°C).

Analyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (227,2)

Einwaage: 4,539 mg; CO_2 : 12,258 mg; H_2O : 2,285 mg
gef. C 73,70 % H 5,63 %
ber. C 73,98 % H 5,77 %.

90-95°C/0,9 mm . . 12 g Carbinolgemisch $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (73 mMol),
Ausbeute: 73% d.Th.
Quantitative Auswertung des Gaschromatogramms: 15,0% Phenyl-n-butylcarbinol,
85,0% Benzyl-n-propylcarbinol.

Ein Teil zeigte nach zweimaligem
Destillieren folgende Analyse:

Analyse:

$C_{11}H_{16}O$ (164,2)

Einwaage: 4,962 mg; CO_2 : 14,672 mg; H_2O : 4,257 mg
gef. C 80,70 % H 9,60 %
ber. C 80,44 % H 9,83 %.

Als Rückstand blieben 3,5 g eines zähen Öls, dessen
IR-Spektrum eine Carbonylbande zeigt, dagegen keine OH-
Bande eines Carbinols.

n-Hexan und n-Propylbenzol, Produkte der genannten Neben-
reaktion, werden nicht gefunden.

b) Oxydation des Carbinolgemisches:

Aus 1,5 g (15 mmol) CrO_3 und 15 ml trockenem Pyridin
wurde durch Verreiben eine Suspension des gelben Komple-
xes¹⁰⁾ bereitet und dazu 1,0 g (6 mmol) des Carbinol-
gemisches in wenig Pyridin gegeben. Unter Rotbraun-Färbung
und schwacher Erwärmung kam die Reaktion schnell in Gang.
Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser versetzt, ausge-
äthert, der Ätherextrakt mehrmals mit Wasser gewaschen
und am Rotationsverdampfer eingedampft. Auf Zusatz einer
Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol/Schwefel-
säure fiel ein orange-rotes Hydrazone, das nach zweimalig-
em Umkristallisieren aus Äthanol bei 119-120°C schmolz.

Analyse:

$C_{17}H_{18}N_4O_4$ (342,35)

Einwaage: 4,881 mg; CO_2 : 10,614 mg; H_2O : 2,229 mg
gef. C 59,35 % H 5,11 %
ber. C 59,64 % H 5,30 %

Einwaage: 2,675 mg; $v=0,384\text{ cm}^3$; $p=730\text{ Torr}$; $t=26^\circ C$
gef. N 15,87 %
ber. N 16,37 %.

Auf gleiche Weise wurden aus authentischen Vergleichs-
carbinolen die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Ketone her-
gestellt:

2,4-DNP von Phenyl-n-butylketon : rot, Schmp. 162°C,
2,4-DNP von Benzyl-n-propylketon: gelb, Schmp. 124-125°C.

Auf der Dünnschichtplatte (vgl. Fig.5) wurde das orange-rote 2,4-DNP des Versuchsgemisches in zwei Flecken aufgetrennt, deren Rf-Werte mit denen der beiden Vergleichssubstanzen genau übereinstimmten.

G) Darstellung von Bis [1,3-diphenyl-imidazolidinylden-(2)] .

Zur Darstellung der Ausgangsverbindung (XXXVI) wurde nach der von H.W.Wanzlick und H.J.Kleiner⁷⁶⁾ angegebenen Vorschrift verfahren. Ansätze aus 20 g 1,2-Dianilinoäthan und 100 ml Orthoameisensäureäthylester geben nach fünf- bis achtstündigem Erhitzen zum Rückfluß im Ölbad von 180-200°C unter nachgereinigtem Stickstoff, wobei man den bei der Reaktion freiwerdenden Äthylalkohol abdestillieren läßt, und nach Auswaschen des Rohprodukts mit absolutem Äther 19-20 g Dimeres. Ausbeute: 92-95% d.Th.

Bedingung ist allerdings, daß absolut (hydrat)wasserfreies Dianilinoäthan eingesetzt wird, am besten nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 110-120°C unter Stickstoff. Reinigt man die Ausgangsmaterialien sorgfältig vor, so fällt praktisch analysenreines, völlig farbloses Dimeres (XXXVI) in prächtigen Kristallen an.

Zersetzungspunkt unter Stickstoff im zugeschmolzenem Röhrchen: ca. 280°C.

Schmp. an Luft: 188-193°C (Zersetzung).

H) Reaktion des Dimeren (XXXVI) mit Bortriphenyl.

Apparatur: Zweihalskolben (250 ml) mit flachem Boden, Tropftrichter, Kühler. An den Kühler angeschlossen: Stickstoffzweigleitung mit Quecksilberüberdruckventil. Magnetrrührer.

Die Aufarbeitungs- und besonders die Reinigungsoperationen wurden bei allen Umsetzungen in Schlenkrohr-ähnlichen Geräten durchgeführt. Nur so ist der nötige Luftausschluß gewährleistet.

In die durch Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff von Luftsauerstoff befreite Apparatur werden im Stickstoffstrom 18 g (XXXVI) (40 mMol) in 50-100 ml absolutem Xylol (Isomerengemisch) suspendiert und auf 120-140°C erhitzt. Bei gelindem Sieden der gerührten farblosen Suspension (Magnetrührer) wird eine ebenfalls farblose Lösung von 19,5 g (80 mMol) umkristallisiertem Bortriphenyl^{9.)} in 100 ml Xylol langsam zugetropft. Bereits bei den ersten Tropfen färbt sich dabei die Reaktionsmischung unter zunehmender Farbvertiefung rot- bis intensiv blauviolett. Das schwerlösliche Dimere (XXXVI) wandelt sich zusehends in einen feinkristallinen, gelblichen Niederschlag um. Nach 25- bis 30-stündiger Reaktionsdauer ist die Lösung braungelb bis schwachviolett, es wird abgekühlt und aufgearbeitet.

Dazu wird mittels einer Schliff-Fritte der Niederschlag unter peinlichem Luftausschluß abgetrennt, mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Lösung und Waschflüssigkeit werden vereinigt und im Vakuum abgedampft.

1) Untersuchung des Niederschlags; das "gelbe Betain" (XXXIX).

Der Niederschlag wurde zunächst mit 50 ml Methylenchlorid durchgerührt, das durch Kochen über Phosphorpentoxid getrocknet, vor Verwendung abdestilliert und zur Entfernung von Luftsauerstoff kurz evakuiert und mit Stickstoff begast wurde. Mit tiefdunkler Violettfärbung geht der größte Teil des Niederschlags in Lösung, zurück bleiben 2,5 g (6 mMol; 14%) nicht umgesetztes Dimeres, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wurde. Gesamtumsetzung demnach: 86 % d.Th.

Abtrennen der violetten CH_2Cl_2 -Lösung unter sorgfältigem Luftausschluß und Abziehen des Dichlormethans im Vakuum ergibt eine tiefviolett-rote Schmiere, die auf Zusatz von wenig absolutem Petroläther zu ockergelben Kristallen erstarrt.

Ausbeute: 23,0 g (33 mMol) "gelbes Betain" (XXXIX), entspricht 83,5 % d.Th.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt zweimal in wenig warmem Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran gelöst (tiefviolette Lösungen) und unter Rühren langsam reichlich Petroläther zugetropft. Während sich die Lösung entfärbt, scheiden sich bald ockerfarbene Kristalle ab, die nach Absaugen und Trocknen im Hochvakuum zur Analyse kamen. Schmp. 122-124°C (rote Schmelze; im stickstoffgefüllten verschlossenen Röhrchen bestimmt).

a) Analyse (XXXIX):

$C_{48}H_{43}BN_4$ (686,7)

Einwaage: 3,055 mg; CO_2 : 8,742 mg; H_2O : 1,691 mg

gef. C 78,09 % H 6,19 %

ber. C 83,95 % H 6,31 %

Einwaage: 8,302 mg; $v=0,608\text{ cm}^3$; $p=740\text{ Torr}$; $t=24^\circ\text{C}$

Verbrennungszusatz: Co_3O_4

gef. N 8,19 %

ber. N 8,16 %.

Der angegebene Kohlenstoffwert steht als typischer Vertreter einer Reihe nicht reproduzierbarer Ergebnisse bei der normalen Verbrennung ein und derselben Substanz ohne und mit Zusätzen (z.B. $Na_2Cr_2O_7$). Die Werte liegen durchwegs zu tief und schwanken zwischen 82,13 und 76,50 %. Nach P.Arthur, R.Annino und P.Donahoo⁷⁷⁾ tritt diese Erscheinung bei der Analyse borhaltiger C,H,N-Verbindungen häufig auf und hat seinen Grund in der Bildung von Boroxid-Kohlenstoff-Einschlüssen (schwarze Rückstände), die erst bei 1000-1100°C im Quarzrohr einer speziellen Apparatur verbrannt werden. Hinzu kommt in unserem Fall die große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff.

b) Molekulargewichtsbestimmung (XXXIX):

Sie erfolgte thermoelektrisch in reinem Methylenchlorid bei 37°C sofort nach Bereitung der violetten Lösung.

Dauer jeder Messung: 2 Minuten.

Einwaage: 92,0 mg in 5 ml CH_2Cl_2 .

Gefundene Werte: 345,2 Berechnet: 686,7

342,7.

Wiederholung der Messung aus der gleichen Lösung nach einigem Stehen ohne besonderen Luftabschluß ergab stetig fallende Werte, z.B. nach 10 Minuten: 324,9

321,7.

Dies deutet auf eine weitere Vermehrung der gelösten Moleküle hin, etwa durch oxydative Spaltung des Radikal-kations (XLII) in zwei Moleküle N,N'-Diphenylimidazolidon.

c) Reaktion mit β -Picolin:

0,585 g Reaktionsprodukt (XXXIX) (0,85 mMol) werden unter Stickstoff in 10 ml trockenem β -Picolin (Kp. 144°C) zu einer tiefvioletten Lösung aufgelöst und 15 Minuten zum schwachen Rückfluß erhitzt. Nach etwa 10 Minuten hat sich die Lösung bereits entfärbt. Sie wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt und abgekühlt. Dabei scheiden sich prächtige Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen durch ihr IR-Spektrum und die typische Methanol-Reaktion (rotviolette Färbung) als Wanzlick-Dimeres (XXXVI) identifiziert wurden.

Ausbeute: 0,320 g (0,73 mMol), entspricht 84,5 % d.Th.

Die vom Niederschlag befreite Lösung wird mit 10 ml Methanol und einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach Anreiben mit einem Glasstab setzt Kristallisation ein. Die abgesaugten farblosen Kristalle des Triphenylboran- β -Picolin-Adduktes zeigen nach Umkristallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 167-168°C (Zersetzung). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat war nicht erniedrigt, die IR-Spektren stimmten vollkommen überein.

Rohausbeute: 0,220 g (0,66 mMol), entspricht 77,5 % d.Th.

Bilanz: Aus 0,85 mMol (XXXIX) entstehen

0,73 mMol Dimeres (XXXVI) und

0,66 mMol $C_6H_7N-B(C_6H_5)_3$

Molverhältnis = 0,90.

d) Beschreibung der Verbindung (XXXIX):

Sie ist mit tiefvioletter Farbe sehr gut löslich in Dichlormethan, Pyridin, Picolin, Tetrahydrofuran,

weniger gut in Chloroform.

Benzol, Toluol, Methylacetat und Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht in der Kälte, kaum in der Wärme.

Mit Methanol tritt Reaktion ein. Beim Erwärmen entsteht nach einiger Zeit eine hellviolette Farbe, die von gebildetem Dimeren herrührt.

Einwirkung von Sonnenlicht auf die trockene, reine Substanz (XXXIX) führt zu einer oberflächlichen Rotviolett-färbung, die im Dunkeln wieder verblaßt.

Läßt man die violetten Lösungen von (XXXIX) nur kurzzeitig ohne Luftabschluß stehen, so tritt schnell Entfärbung ein. Beim Einengen der Lösung fällt 1,3-Diphenylimidazolidon in Form prächtiger Kristalle aus (Schmp. 206-208°C), die durch ihr IR-Spektrum und den nicht erniedrigten Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurden.

Analyse (Imidazolidon):

$C_{15}H_{14}N_2O$ (238,28)

Einwaage: 4,327 mg; CO_2 : 11,990 mg; H_2O : 2,229 mg

gef. C 75,62 % H 5,92 %

ber. C 75,61 % H 5,92 %

Einwaage: 7,169 mg; $v=0,744 \text{ cm}^3$; $p=736 \text{ Torr}$; $t=22,0^\circ\text{C}$

gef. N 11,63 %

ber. N 11,76 %.

Im Rückstand bleibt borhaltiges Harz, das in heißem CCl_4 bis auf wenig Rückstand in Lösung geht; beim Abkühlen kristallisieren wechselnd kleine Mengen Triphenylboroxol aus. Schmp. 211°C , völlig farblose luftstabile Kristalle. Es ist durch IR-Spektrum, Schmelz- und Mischschmelzpunkt charakterisiert.

2) Untersuchung der Lösung; 1,2,3,3,4-Pentaphenyl-1,4-diaza-2-bora-cyclohexan (XLIV d).

Beim Eindampfen der noch schwach violetten Lösung bleiben 14,0 g rote Schmiere zurück, die nur sehr langsam und unvollständig kristallisiert. Sie wird zunächst durch Digerieren mit kaltem Petroläther und Diäthyläther,

mehrmaliges Abkühlen auf -80°C und Stehen unter Luftabschluß einigermaßen vollständig zur Kristallisation gebracht. Nach Zusatz von 50 ml absolutem, kaltem Petroläther, kurzem Durchrühren und Filtrieren über eine Schliff-fritte unter Stickstoff werden von der roten Lösung 9,5 g (39,2 mMol) Bortriphenyl in Form fast farbloser spießiger, etwas zerfließlicher Kristalle abgetrennt. Sie zeigen nach Trocknen im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 140°C , bildeten mit β -Picolin nach kurzem Aufkochen ein farblo- ses Addukt vom Schmelzpunkt 167°C und das IR-Spektrum stimmte mit dem von authentischem Bortriphenyl völlig überein.

Ausbeute: 54 % der eingesetzten Menge $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.
Daraus folgt, daß nur rund 50% des eingesetzten Bortri- phenyls zur Reaktion benötigt werden.

Das durch Eindampfen der vom Bortriphenyl befreiten petrolätherischen Lösung erhaltene rote Harz wurde zu- nächst durch erneutes Digerieren mit Diäthyläther und vorsichtiges Abkühlen unter Rühren (kräftiger Magnet- rührer) zur teilweisen Kristallisation gebracht. Auf Zu- satz von absolutem Methanol geht ein Teil in Lösung, zu- rück bleiben die völlig farblosen Kristalle von (XLIV d), die abgetrennt und aus absolutem Äthanol oder Methanol/ Petroläther umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0,5 g (1,1 mMol) Verbindung (XLIV d), ent- spricht rund 1,5 % d.Th. bezogen auf 34 mMol eingesetztes Dimeres (XXXVI).

Schmp. 167°C (aus Äthanol).

Die Verbindung ist recht stabil, erst nach tagelangem Stehen an Laborluft tritt Verfärbung ein.

Bei einem anderen Ansatz aus 8,9 g (20 mMol) Dimerem und 10,0 g (40 mMol) Bortriphenyl resultierten nach dreitägiger Reaktionsdauer in Toluol bei sonst gleicher Aufarbeitung 1,5 g (3,2 mMol) identische Verbindung (XLIV d), was einer Ausbeute von 8,0 % d.Th. entspricht.

a) Analyse (XLIV d):

$C_{33}H_{29}BN_2$ (464,4)

Einwaage: 4,536 mg; CO_2 : 14,142 mg; H_2O : 2,640 mg

gef. C 85,09 % H 6,51 %

ber. C 85,34 % H 6,30 %

Einwaage: 2,903 mg; $v=0,158 \text{ cm}^3$; $p=725 \text{ Torr}$; $t=26^\circ C$
6,228 mg 0,332 cm^3

gef. N 5,92 % , 5,76 %

ber. N 6,03 %.

b) Molekulargewichtsbestimmung (XLIV d):

thermoelektrisch in $HCCl_3$ bei $37^\circ C$.

Einwaage: 32,55 mg in 5 ml Chloroform

gef. 465 (ber. 464,4).

c) Oxydationsversuch an (XLIV d) mit $H_2O_2/NaOH$ in THF:

0,300 g (XLIV d) werden in 5 ml THF gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß an alkalischem 30%igem Hydroperoxid versetzt. Nach fünfstündigem Kochen wird das restliche Hydroperoxid durch kurzes Schütteln mit Sulfitleösung entfernt und danach die alkalische Oxydationsmischung fünfmal mit 10 ml-Portionen Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Extraktes gingen bei der Destillation nur Äther und THF über. Im schlecht kristallisierenden uneinheitlichen Rückstand konnten weder Triphenylcarbinol noch Dianilinoäthan nachgewiesen werden.

Dagegen fiel nach Kochen mit schwefelsaurer alkoholischer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin das orange gefärbte 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons aus. Es wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. $237^\circ C$.

Es war in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und dünn-schichtchromatographischem Vergleich (Kieselgel G nach Stahl; Benzol/Chloroform 10:1; Rf-Wert 0,65) mit einem authentischen Vergleichspräparat identisch.

d) Hydrolyseversuch an (XLIV d):

Nachdem kurzes Erwärmen von (XLIV d) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure die Ausgangssubstanz praktisch nicht verändert (das IR-Spektrum zeigte nur geringe Unterschiede im B-O-Gebiet an), wurden 0,200 g (XLIV d) mit konzentrierter Salzsäure 10 Minuten gekocht. Unter

Gelbfärbung ging der größte Teil in Lösung. Nach Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Neutralisieren fiel nur wenig borhaltiger Niederschlag aus, der nicht identifiziert werden konnte. Es handelte sich auf keinen Fall um 1,2-Dianilinoäthan.

J) Reaktion des Dimeren (XXXVI) mit Trialkylboranen.

1) Reaktion mit Trimethylboran; 1,3-Diphenyl-2-tert. butyl-1,3-diaza-borolidin-(2).

Apparatur: Zweihalskolben (250 ml) mit flachem Boden, Einleitungsrohr mit Hahn für Bortrimethyl, Kühler. An den Kühler angeschlossen: Kühlfalle in Methanol/Trockeneis, daran Stickstoffzweigleitung mit Quecksilberüberdruckventil. Magnetührer.

Nach vollständiger Verdrängung der Luft aus der angegebenen Apparatur werden 9,0 g (20 mmol) Dimeres (XXXVI) mit 100 ml absolutem Xylol versetzt (Isomerengemisch) und die völlig farblose Suspension auf 140-145°C erhitzt. Aus CH_3MgBr und BF_3 -Ätherat in Di-n-butyläther wurde vorher ein Überschuss an Trimethylboran (Kp. -21°C) hergestellt und in einem auf -80°C gehaltenen Vorratsgefäß verflüssigt⁷⁸⁾.

Über einen Kunststoffschlauch läßt man daraus durch vorsichtiges Herausnehmen aus dem Kühlgemisch in langsamem Strome Bortrimethyl in die kräftig gerührte, heiße Suspension eindestillieren. Sofort sichtbar unter Gelbfärbung der Lösung beginnt sich das Dimere aufzulösen, während überschüssiges Bortrimethyl sich in der an den Kühler angeschlossenen Kühlfalle sammelt, bzw. am Ausgang des Quecksilberüberdruckventils harmlos abbrennt. Nach rund zwei Stunden ist alles Dimere verschwunden und die Lösung hat sich intensiv gelb gefärbt. Es wird eine weitere Stunde zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt, wobei sich die Lösung aufhellt, danach unter Stickstoff abgekühlt. Auch in der Kälte bleibt die Lösung vollkommen klar. Nun wird am Vakuumrotationsverdampfer

das Lösungsmittel Xylol abgezogen, zuletzt im Ölpumpen-vakuum. Es bleibt ein gelboranges zähes Öl zurück, das nicht kristallisierte. Auch Digerieren mit Petroläther oder Methanol und abwechselndes Kühlen und Erwärmen hatte zunächst keinen Erfolg. Erst als die letzten Spuren Lösungsmittel an der Quecksilberdiffusionspumpe entfernt waren, erstarrte die Schmelze nach Anreiben zu völlig farblosen Kristallen.

Zur Umkristallisation wird die gesamte Menge in 20 ml absolutem Petroläther schwach erwärmt, zu der klaren Lösung reichlich absolutes Methanol zugetropft (etwa 5 ml), höchstens soviel, daß die Mischung einphasig bleibt, und unter ständigem Rühren langsam abgekühlt. Im Eisbad scheiden sich völlig farblose, quaderförmige Kristalle ab. Sie werden über eine Schliff-Fritte unter Ausschluß von Luft filtriert und im Vakuum getrocknet.

Wiederholung dieser Operation mit den eingeengten Mutterlösungen gibt eine weitere Fraktion ebenfalls bereits sehr reiner Verbindung (XLV).

Ausbeute: 9,5 g (34,2 mMol) umkristallisierte Verbindung (XLV), entspricht 85,5 % d.Th.

Schmp. 35-37°C (unter Stickstoff im geschlossenen Röhrchen bestimmt).

a) Analyse (XLV):

(Nach zweimaligem Umkristallisieren der Substanz in der genannten Weise.)

Einwaage: 4,007 mg; CO₂: 11,320 mg; H₂O: 2,940 mg
gef. C 77,03 % H 8,21 %
ber. C 77,71 % H 8,33 %

Einwaage: 6,901 mg; v=0,637 cm³; p=736 Torr; t=28°C
gef. N 10,13 %
ber. N 10,07 %.

Borbestimmung:

Die wäßrige Suspension der gewogenen Substanz wird unter Zusatz einiger Tropfen 30%igen Hydroperoxids aufgeköcht. Nach dem Abkühlen gibt man eine Spatelspitze Mannit zur vorher genau neutral gestellten Lösung und titriert mit

n/20 Natronlauge. Indikator: Phenolphthalein.

Einwaage: 155,5 mg

Verbrauch: 11,0 ml n/20 NaOH

$$\% B = \frac{11,0 \cdot 10,84 \cdot 100}{20 \cdot 155,5} = 3,83 ; (\text{ber. } 3,89 \% B).$$

b) Molekulargewichtsbestimmung (XLV):

thermoelektrisch in HCCl_3 bei 37°C .

Einwaage: 35,93 mg in 5 ml Chloroform

76,41 mg

gef. 282 ; (ber. 278,2).

274 .

c) Oxydation von (XLV) mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in THF:

7,0 g (25 mMol) (XLV) werden in einem Zweihalskolben (250 ml), ausgerüstet mit Tropftrichter, Kühler und Magnetührer, in 100 ml THF gelöst und mit 25 ml 3n-NaOH versetzt. Unter kräftigem Rühren tropft man anfangs vorsichtig, nach Abklingen der heftigen Reaktion schneller, einen mäßigen Überschuß an 30%igem Hydroperoxid zu. Einstündiges Erhitzen zum Rückfluß nach beendeter spontaner Reaktion zerstört zugleich überschüssiges Perhydrol. Nach Abkühlen der braunrot gefärbten Oxydationsmischung wird die wäßrige Phase abgetrennt und im Kutscher-Steuudel-Flüssigkeitsextraktor mit Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit wenig Sulfatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine kurze verspiegelte Füllkörperkolonne destilliert. Nach Äther und Tetrahydrofuran wurde eine Fraktion zwischen 67°C und 85°C gesammelt, der Destillationsrückstand (braunes Harz, das jedoch kristallisierte) mit Pentan digeriert, um tert.-Butanol herauszuwaschen, dieser Extrakt mit der Destillationsfraktion vereinigt und erneut rektifiziert. Auf diese Weise fielen in einem Siedepunktsintervall von $78-83^\circ\text{C}$ 1,0 g (13,5 mMol) einer relativ reinen Fraktion von tert.-Butanol an, das im Eisbad erstarrte und dessen IR-Spektrum mit dem einer Vergleichssubstanz genau übereinstimmte.

Ausbeute: 55 % d.Th.

Zur Analyse kam sein Phenylurethan vom Schmp. 135°C (Lit. 136°C), aus Äthanol umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

Analyse:

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (193,24)

Einwaage: 4,262 mg; CO_2 : 10,688 mg; H_2O : 2,916 mg

gef. C 68,44 % H 7,65 %

ber. C 68,37 % H 7,82 %

Einwaage: 4,612 mg; $v=0,319\text{ cm}^3$; $p=734\text{ Torr}$; $t=26,0^{\circ}\text{C}$

gef. N 7,62 %

ber. N 7,25 %.

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Umkristallisieren aus heißem Wasser und hochsiedendem Petroläther 5,0 g (23,5 mmol) 1,2-Dianilinoäthan vom Schmp. 65°C isoliert und durch das IR-Spektrum identifiziert.

Ausbeute: 94,5 % d.Th.

Analyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (212,2)

Einwaage: 4,675 mg; CO_2 : 13,601 mg; H_2O : 3,239 mg

gef. C 79,40 % H 7,75 %

ber. C 79,21 % H 7,60 %

Einwaage: 5,011 mg; $v=0,580\text{ cm}^3$; $p=740\text{ Torr}$; $t=24^{\circ}\text{C}$

gef. N 12,95 %

ber. N 13,19 %.

d) Hydrolyse von (XLV) mit Mineralsäure:

1,0 g (XLV) werden mit verdünnter Schwefelsäure kurz aufgeköcht, wobei alles in Lösung geht. Beim Abkühlen kristallisiert das Sulfat des 1,2-Dianilinoäthans in quantitativer Menge aus. Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.

Schmp. 176°C .

2) Reaktion mit Tri-n-butylboran; 1,3-Diphenyl-2-tri-n-butylcarbinyl-1,3-diaza-borolidin-(2) (XLVI).

Apparatur: wie unter H) angegeben.

Unter peinlichem Ausschluß von Luft tropft man zur siedenden Suspension des Dimeren (XXXVI) in Benzol, Toluol oder Xylol eine Lösung von Tri-n-butylboran im gleichen Lösungsmittel im Molverhältnis 1:2 zu und erhitzt so lange, bis alles ungelöste Dimere verschwunden ist. Intermediär tritt dabei eine gelb-orange Farbe auf.

Typischer Ansatz: 18 g (40 mMol) Dimeres (XXXVI) und
14,6 g (80 mMol) Tri-n-butylboran
in 150 ml Benzol bei 80°C, Dauer: 8 Stunden, oder
100 ml Toluol bei 110°C, Dauer: 6 Stunden, oder
100 ml Xylol bei 140°C, Dauer: 3-5 Stunden.

Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt; es entsteht eine völlig klare Lösung, die stets schwach gelb gefärbt ist. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterläßt ein gelbes zähes Öl, das nur langsam kristallisiert. Digerieren mit wenig Äther, Anreiben mit Glasbruch oder vorsichtiges Abkühlen und Erwärmen beschleunigt den Kristallisationsvorgang. Man erhält eine fast farblose Kristallmasse, die sich gut aus wenig absolutem Methanol umkristallisieren läßt: völlig farblose, prächtige Kristallrhomben, Schmp. 65-66°C (nach zweimaligem Umkristallisieren im geschlossenen Röhrchen bestimmt).

Auch hier ist es nötig, die Mutterlösungen aufzuarbeiten.
Ausbeute: 30,5 g (75,5 mMol) Verbindung (XLVI),
entspricht 95 % d.Th.

a) Analyse (XLVI):

$C_{27}H_{41}BN_2$ (404,49)

Einwaage: 3,927 mg; CO_2 : 11,488 mg; H_2O : 3,637 mg

gef. C 79,84 % H 10,36 %

ber. C 80,17 % H 10,22 %

Einwaage: 6,420 mg; $v=0,394 \text{ cm}^3$; $p=731 \text{ Torr}$; $t=24,0^\circ\text{C}$

gef. N 6,78 %

ber. N 6,93 %.

Borbestimmung (wie J/1a):

Einwaage: 118,0 mg

Verbrauch: 6,0 ml n/20 NaOH (Indikator Phenolphthalein)

$$\% B = \frac{6,0 \cdot 10,84 \cdot 100}{20 \cdot 118,0} = 2,75 ; (\text{ber. } 2,68 \% B).$$

b) Molekulargewichtsbestimmung (XLVI):

kryoskopisch in Benzol.

Einwaage: 0,2747 g ; 20 ml Benzol; $\Delta t = 0,21^{\circ}$

$$d_{\text{Benzol}}^{20} = 0,8786; E_{\text{Benzol}} = 5,44$$

(mit analysenreinem o-Toluyltetrachlorphthalimid vom MG 375,0 bestimmt).

$$MG = \frac{0,2747 \cdot 5,44 \cdot 1000}{20 \cdot 0,8786 \cdot 0,21} = 405,0 ; (\text{ber. } 404,49).$$

c) Hydrolyse von (XLVI) mit Salzsäure; 1,2-Dianilinoäthan (XLVIII) und Tri-n-butylcarbinylborsäure (XLIXb):

10,0 g (25 mMol) Verbindung (XLVI) werden bei Ausschluß von Luft in der beschriebenen Apparatur in 100 ml Äther gelöst und unter kräftigem Rühren langsam mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen nach beendeter Zugabe vermehrt. Nach zwei Stunden saugt man ab (unter Stickstoff), wäscht mit Äther nach und erhält auf diese Weise 7,0 g (25 mMol) 1,2-Dianilinoäthan-dihydrochlorid (Ausbeute 100%). Es ist identisch in Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Verhalten mit einem Vergleichspräparat aus Dianilinoäthan und ätherischer Salzsäure.

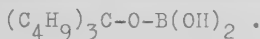
Beim Eindampfen der salzsauren Ätherlösung im Vakuum bleibt ein völlig farbloses, sehr schwer zur Kristallisation zu bringendes Öl zurück, das nach IR-Spektrum und Verhalten als Tri-n-butylcarbinylborsäure (XLIX b) anzusprechen ist.

Ausbeute: 6,0 g (26 mMol) Verbindung (XLIX b), entspricht 100 % d.Th.

Die Substanz ist sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff. Stehen an Laborluft hat eine relativ schnelle Abscheidung

von Borsäure zur Folge. Beim Versuch, das restliche Lösungsmittel bzw. die noch vorhandene Salzsäure im Vakuum bei etwas erhöhter Temperatur zu entfernen, tritt partielle Wasserabspaltung zum Boroxolderivat ein, das zwar langsam kristallisiert, jedoch im Zuge der langwierigen Aufarbeitungsoperationen mit nur schwer abzutrennenden Anoxydationsprodukten verunreinigt ist.

Bei verschiedenen Ansätzen gelang es, teilweise kristallisierende Produkte zu erhalten. Sie zeigten nach Umkristallisieren aus CCl_4 ohne Ausschluß von Luft einen unscharfen Schmelzpunkt von $65-68^\circ\text{C}$ und hatten nach der Verbrennungsanalyse und dem IR-Spektrum die Zusammensetzung des Borsäure-tert.alkyl-monoesters



Analyse:

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BO}_3$ (304,2)

Einwaage: 7,446 mg; CO_2 : 13,548 mg; H_2O : 6,573 mg

gef. C 49,66 % H 9,87 %

ber. C 51,32 % H 9,54 %.

d) Oxydation von (XLVI) und (XLIX b) mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$:
Tri-n-butylcarbinol (L b).

Wie unter J/1c (Seite 101) angegeben, werden 22 g (54,3 mMol) Diazaborolan (XLVI) mit alkalischem Hydroperoxid in THF oxydiert. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird wie üblich aufgearbeitet und destilliert.

Nach Äther und THF gehen bei $128-129^\circ\text{C}/16\text{ mm}$ 6,5 g (32,5 mMol) Tri-n-butylcarbinol (L b) über.

Ausbeute: 60 % d.Th.

Aus dem Rückstand lassen sich durch Umkristallisieren mit Äthanol/Wasser 8,5 g (40 mMol) 1,2-Dianilinoäthan (Schmp. $64-65^\circ\text{C}$) gewinnen. Ausbeute: 75 % d.Th.

Übrig bleiben 3,5 g braunes Harz.

Bessere Ausbeuten an Carbinol und Dianilinoäthan erreicht man, wenn zur Oxydation nicht die ursprüngliche Verbindung (XLVI), sondern die durch Hydrolyse daraus entstehende t-Alkylborsäure eingesetzt wird:

12,5 g (43,5 mMol) t-Alkylborsäure (XLIX b) werden in 20 ml 1n-Natronlauge und 10 ml Wasser zu einer fast klaren Lösung gelöst und unter kräftigem Rühren ein mäßiger Überschuß an 30%igem Hydroperoxid langsam zugetropft. In anfangs heftiger Reaktion bilden sich bald zwei Schichten aus. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad kühlt man ab, extrahiert mit Äther, wäscht den Ätherextrakt vor dem Trocknen mit Sulfitlösung und Wasser und destilliert. Bei 125-128°C/15 mm erhält man 7,5 g (37,5 mMol) praktisch reines Tri-n-butylcarbinol (L b) in einer Ausbeute von 86 % d.Th. Es erstarrt beim Abkühlen zu großen farblosen Kristallen vom Schmp. 20°C.

Analyse (L b):

$C_{13}H_{28}O$ (200,40)

Einwaage: 4,638 mg; CO_2 : 13,243 mg; H_2O : 5,859 mg

gef. C 77,93 % H 14,14 %

ber. C 77,93 % H 14,09 %.

Sein Siedepunkt, Schmelzpunkt und IR-Spektrum stimmten mit dem eines Vergleichspräparates aus Butylmagnesiumbromid und Di-n-butylketon in Äther genau überein. Sein Phenylurethan schmolz wie das der Vergleichssubstanz bei 85°C; der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

3) Reaktion mit Tribenzylboran; 1,3-Diphenyl-2-tribenzylcarbinyl-1,3-diaza-borolidin-(2) (XLVII).

Apparatur und Versuchsführung wie beim Versuch mit Tri-n-butylboran (Abschnitt J/2).

Typischer Ansatz:

15,0 g (34 mMol) Dimeres (XXXVI) und 19,2 g (68 mMol) Tribenzylboran in

150 ml Benzol bei 80°C, Dauer: 15 Stunden, oder

150 ml Toluol bei 110°C, Dauer: 12 Stunden, oder

150 ml Xylol bei 140°C, Dauer: 8-10 Stunden.

Beim Zutropfen der Bortribenzyl-Lösung tritt zu Beginn eine intensive Violettfärbung auf, die jedoch schnell verschwindet. Nach beendeter Reaktion ist die klare

Lösung orange-rot gefärbt. Sie wird unter Ausschluß von Luft im Vakuum eingedampft, das resultierende schwach gelbe Öl durch vorsichtiges Digerieren mit wenig Äther, durch Anreiben und abwechselndes Erwärmen und Kühlen zur Kristallisation gebracht und aus einem homogenen Gemisch aus Petroläther und absolutem Methanol, bzw. aus wenig Petroläther umkristallisiert.

Schmp. 97-99°C (im geschlossenen Röhrchen).

Völlig farblose Kristallrhomben.

Ausbeute: 31,0 g (60,8 mMol) Diazaborolan (XLVII),
entspricht 90 % d.Th.

a) Analyse (XLVII):

$C_{36}H_{35}BN_2$ (506,5)

Einwaage: 6,247 mg; CO_2 : 19,505 mg; H_2O : 3,931 mg

gef. C 85,21 % H 7,04 %

ber. C 85,37 % H 6,97 %

Einwaage: 8,283 mg; $v=0,422 \text{ cm}^3$; $p=736 \text{ Torr}$; $t=26^\circ C$

gef. N 5,63 %

ber. N 5,53 %.

Borbestimmung (wie J/1a):

Einwaage: 250,5 mg

Verbrauch: 9,95 ml n/20 NaOH (Indikator Phenolphthalein)

$$\% B = \frac{9,95 \cdot 10,84 \cdot 100}{20 \cdot 250,5} = 2,15 ; (\text{ber. } 2,13 \% B).$$

b) Molekulargewichtsbestimmung von (XLVII):

kryoskopisch in Benzol.

Einwaage: 0,3055 g ; 20,0 ml Benzol; $\Delta t = 0,19^\circ$

$$d_{\text{Benzol}}^{20} = 0,8786; E_{\text{Benzol}} = 5,44$$

$$MG = \frac{0,3055 \cdot 5,44 \cdot 1000}{20 \cdot 0,8786 \cdot 0,19} = 497,8$$

Einwaage: 0,4215 g ; 20,0 ml Benzol; $\Delta t = 0,26^\circ$

$$MG = \frac{0,4215 \cdot 5,44 \cdot 1000}{20 \cdot 0,8786 \cdot 0,26} = 501,9 ; (\text{ber. } 506,5).$$

o) Hydrolyse von (XLVII) mit Salzsäure; 1,2-Dianilino-
äthan (XLVIII) und Tribenzylcarbinylborsäure (XLIX c).

In genau gleicher Weise wie unter J/2c) beschrieben erhält man aus 6,1 g (12 mmol) Verbindung (XLVII) in 100%-iger Ausbeute 3,4 g (12 mmol) 1,2-Dianilinoäthan-dihydrochlorid und 4,0 g (12 mmol) Tribenzylcarbinylborsäure (XLIXc). Letztere fällt primär als Öl an, kann jedoch durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Man erhält nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff luftempfindliche, wachsartige Kristalle mit einem unscharfen Schmelzpunkt von 70-75°C.

Analyse (XLIX c):

$C_{22}H_{23}BO_2$ (330,24)

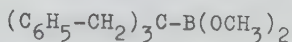
Einwaage: 4,787 mg; CO_2 : 14,021 mg; H_2O : 3,224 mg

gef. C 79,94 % H 7,53 %[§]

ber. C 80,01 % H 7,02 %

[§]Der Verbrennungszusatz $Na_2Cr_2O_7$ war nicht ganz wasserfrei!

Kocht man die Ausgangssubstanz (XLVII) ca. 30 Minuten mit Methanol, so fallen aus der erkalteten Lösung beim Einengen stickstofffreie wachsartige Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert bei 74-75°C etwas unscharf schmelzen. Die Verbindung ist identisch in Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit einer Substanz, die in allerdings nicht ganz einheitlicher Form beim kurzen Erhitzen der methanolischen Lösung von Tribenzylcarbinylborsäure mit einer Spur conc. Schwefelsäure entsteht und stellt nach IR-Spektrum (B-O-Bande bei 1315 cm^{-1}) und Analyse den Tribenzylcarbinylborsäuredimethylester dar:



Analyse:

$C_{24}H_{27}BO_2$ (358,30)

Einwaage: 4,582 mg; CO_2 : 13,439 mg; H_2O : 3,130 mg

gef. C 80,04 % H 7,64 %

ber. C 80,45 % H 7,60 %.

Aus der filtrierten Methanol-Lösung erhält man durch weiteres Einengen und Zusatz von einem Tropfen Wasser Dianilinoäthan vom Schmp. 65°C .

d) Oxydation von (XLVII) und (XLIX c) mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$;
Tribenzylcarbinol (L c).

Wie unter J/1c (Seite 101) und J/2d (Seite 105) angegeben werden 6,6 g (13 mMol) Diazaborolan (XLVII) oder besser 3,3 g (10 mMol) Tribenzylcarbinylborsäure (XLIX c) der Oxydation mit alkalischem Hydroperoxid unterworfen. Im ersten Fall erhält man durch Digerieren des Destillationsrückstandes mit kaltem Äthanol, welches das beigemengte Dianilinoäthan gut löst, 2,5 g (8,0 mMol) Tribenzylcarbinol (L c) in einer Ausbeute von 61,5 % d.Th. neben 2,0 g (9,5 mMol; Ausbeute 73 %) 1,2-Dianilinoäthan und 1 g Harz.

Im zweiten Fall bleiben nach Abziehen des Äthers ebenfalls 2,5 g (8,0 mMol) Tribenzylcarbinol (L c) in Form bereits sehr reiner, völlig farbloser Kristalle zurück, was einer Ausbeute von 82 % d.Th. entspricht. Sie werden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 112°C .

Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Benzylmagnesiumbromid und Phenyllessigsäureäthylester hergestellten Vergleichspräparat (Lit. Schmp. $108-115^{\circ}\text{C}$) war nicht erniedrigt, die IR-Spektren stimmten vollkommen überein.

Analyse (L c):

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ (302,4)

Einwaage: 4,640 mg; CO_2 : 14,781 mg; H_2O : 2,925 mg

gef. C 86,94 % H 7,05 %

ber. C 87,38 % H 7,33 %

Molekulargewichtsbestimmung von (L c):

kryoskopisch in Benzol.

Einwaage: 0,3225 g ; 20,0 ml Benzol; $\Delta t = 0,335^{\circ}$

$$d_{\text{Benzol}}^{20} = 0,8786; E_{\text{Benzol}} = 5,44$$

$$\text{MG} = \frac{0,3225 \cdot 5,44 \cdot 1000}{20 \cdot 0,8786 \cdot 0,335} = 298,1 ; (\text{ber. } 302,4).$$

K) Literaturverzeichnis:

- 1) H.Jäger, G.Hesse, Chem.Ber. 95, 345 (1962)
- 2) A.Haag, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1962
- 3) R.Köster in "Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press NewYork-London 1964, Vol.2, Seite 302
- 4) Privatmitteilung P.Binger, MPI für Kohleforschung, Mühlheim/Ruhr 1962.
- 5) H.Hausleiter, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1963
- 6) H.Witte, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1964
G.Hesse, H.Witte, Angew.Chem. 75, 791 (1963)
- 7) G.Jander, K.F.Jahr, "Maßanalyse", Sammlung Göschen, Berlin 1956, Band 221/221a, Seite 197
- 8) R.Damico, J.org.Chem. 29, 1971 (1964)
- 9) J.R.Johnson, H.R.Snyder, M.G.van Campen,
J.Amer.chem.Soc. 60, 115 (1938)
- 10) G.J.Poos, G.E.Arth, R.E.Beyler, L.A.Sarett,
J.Amer.chem.Soc. 75, 422, 427 (1953)
- 11) R.Köster, G.Bruno, Liebigs Ann.Chem. 629, 95 (1960)
- 12) W.E.Bachmann, H.R.Steinberger,
J.Amer.chem.Soc. 56, 170 (1934).
E.S.Gould "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", übersetzt von G.Koch,
Weinheim/Bergstr. 1962, Seite 724 ff.
- 13) H.Meerwein, J.prakt.Chemie 147, 228 (1937)
G.Wittig, Angew.Chem. 70, 65 (1958)
- 14) G.Wittig, Angew.Chem. 63, 15 (1951); 66, 10 (1954)
- 15) W.Schlenk, J.Holtz, Ber.dtsch.Chem.Ges. 49, 603 (1916)
50, 274 (1917)
- 16) G.Wittig, M.Heintzeler, M.H.Wetterling,
Liebigs Ann.Chem. 557, 201 (1947)
- 17) G.Wittig, M.H.Wetterling, ibid. 557, 193 (1947)
- 18) H.Daniel, J.Paetsch, Chem.Ber. 98, 1915 (1965)
- 19) G.Wittig, G.Felletschin,
Liebigs Ann.Chem. 555, 133 (1944)
- 20) F.Kröhnke, Chem.Ber. 83, 253 (1950)
- 21) T.S.Stevens et al., J.Chem.Soc.(London) 1928, 3193;
1932, 55, 1926; 1934, 279

- G.Koch in E.S.Gould "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Weinheim/Bergstr. 1962, Seite 774 ff.
- 22) G.Wittig, R.Mangold, G.Felletschin,
Liebigs Ann.Chem. 560, 116 (1948)
G.Wittig, H.Laib, *ibid.* 580, 57 (1953)
- 23) J.H.Brewster, H.W.Kline, J.Amer.chem.Soc. 74, 5179 (1952)
- 24) E.F.Jenny, J.Druey, Angew.Chem. 74, 152 (1962)
- 25) G.Wittig, L.Löhmman, W.Happl,
Liebigs Ann.Chem. 557, 205 (1947)
U.Schöllkopf, W.Fabian, *ibid.* 642, 1 (1961)
- 26) V.Franzen, G.Wittig, Angew.Chem. 72, 417 (1960)
- 27) G.Wittig, R.Polster, Liebigs Ann.Chem. 599, 1 (1956)
- 28) V.Franzen, Chem.Ber. 93, 557 (1960)
- 29) Übersichtsarbeiten:
G.Wittig, Angew.Chem. 68, 505 (1956)
U.Schöllkopf, *ibid.* 71, 260 (1959)
- 30) E.J.Corey, M.Chaykovsky,
J.Amer.chem.Soc. 84, 866 (1962); 84, 3782 (1962)
- 31) T.Thompson, T.S.Stevens, J.Chem.Soc.(LONDON) 1932, 69
G.Koch, *loc.cit.*, Seite 777 ff.
- 32) E.J.Corey, M.Chaykovsky, Tetrahedron Letters 1963, 169
V.Franzen, H.E.Driessen, *ibid.* 1962, 661
Chem.Ber. 96, 1881 (1963)
- 33) E.S.Gould, *loc.cit.*, Seite 159
- 34) D.S.Matteson, R.W.H.Mah,
J.Amer.chem.Soc. 82, 4228 (1960); 85, 2599 (1963)
J.org.Chem. 28, 2171, 2174 (1963)
Chem.Ind.(London) 30, 1241 (1963)
- 35) J.D.Roberts, D.A.Semenow,
J.Amer.chem.Soc. 77, 3152 (1955)
G.Wittig, W.Herwig, Chem.Ber. 88, 967 (1955)
- 36) E.Brehm, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1965
- 37) P.Binger, R.Köster, Tetrahedron Letters 1961, 156
M.F.Hawthorne, J.Amer.chem.Soc. 82, 1886 (1960)
- 38) T.Charnley, H.A.Skinner, N.B.Smith,
J.Chem.Soc.(London) 1952, 2288

- 39) H.Meerwein, *Angew.Chem.* 60 A, 78 (1948)
G.D.Buckley, N.H.Ray, *J.Chem.Soc.(London)* 1952, 3701
S.W.Cantor, R.C.Osthoff, *J.Amer.chem.Soc.* 75, 931 (1953)
C.E.H.Bawn, T.B.Rhodes, *Trans.Farad.Soc.* 50, 934 (1954)
J.Feltzin, A.J.Restanio, R.B.Mesrobian,
J.Amer.chem.Soc. 77, 206 (1955)
A.G.Davies et al., *Proc.Chem.Soc.(London)* 1961, 172
- 40) J.Goubeau, K.H.Rohwedder,
Liebigs Ann.Chem. 604, 168 (1957)
- 41) W.Kirmse, L.Horner, H.Hoffmann, *ibid.* 614, 19 (1958)
V.Franzen, H.Kuntze, *ibid.* 627, 15 (1959)
- 42) G.Wittig, M.Schlosser, *Angew.Chem.* 72, 324 (1960)
A.J.Speziale, G.Marco, K.W.Ratts,
J.Amer.chem.Soc. 82, 1260 (1960)
- 43) W.Kirmse "Carben Chemistry", Academic Press
NewYork-London 1964
- 44) W.Kirmse, *Angew.Chem.* 75, 678 (1963)
Liebigs Ann.Chem. 666, 9 (1963)
- 45) H.W.Wanzlick und Mitarbeiter,
Angew.Chem. 72, 494 (1960); 74, 129 (1962)
Chem.Ber. 94, 2389 (1961); 96, 1208, 3024 (1963).
R.L.Pruett et al., *J.Amer.chem.Soc.* 72, 3646 (1950)
- 46) U.Schöllkopf, A.Lerch, *Chem.Ber.* 96, 2266 (1963)
U.Schöllkopf, J.Paust, *Angew.Chem.* 75, 670 (1963)
- 47) U.Schöllkopf, E.Wiskott, *Angew.Chem.* 75, 725 (1963)
D.M.Lemal, E.H.Banitt, *Tetrahedron Letters* 1964, 245
- 48) M.E.D.Hillman, *J.Amer.chem.Soc.* 84, 4715 (1962)
85, 982, 1628 (1963)
- 49) J.Casanova jr., R.E.Schuster,
Tetrahedron Letters 1964, 405
J.Casanova jr., H.R.Kiefer, D.Kuwada, A.H.Boulton,
ibid. 1965, 703
- 50) A.B.Burg, H.J.Schlesinger,
J.Amer.chem.Soc. 59, 780 (1937)
A.B.Burg, *Angew.Chem.* 72, 183 (1960)
- 51) J.S.Driscoll et al., *J.org.Chem.* 29, 2427 (1964)
- 52) G.Bittner, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1964
- 53) H.W.Wanzlick, H.Ahrens, *Chem.Ber.* 97, 2447 (1964)

- 54) D.M.Lemal, K.J.Kawano, J.Amer.chem.Soc. 84, 1761 (1962)
D.M.Lemal, R.A.Lovald, K.J.Kawano, *ibid.* 86, 2518 (1964)
- 55) D.Hadzi, M.Skrbljak, J.Chem.Soc.(London) 1957, 843
- 56) T.L.Chu, J.Amer.chem.Soc. 75, 1730 (1953)
E.Krause, P.Nobbe, Ber.dtsch.Chem.Ges. 63, 934 (1930)
- 57) N.Wiberg, J.W.Buchler, Chem.Ber. 96, 3000, 3233 (1963)
97, 618 (1964)
- 58) R.L.Letsinger, S.B.Hamilton,
J.Amer.chem.Soc. 81, 3013 (1959)
E.Nyilas, A.H.Soloway, *ibid.* 81, 2681 (1959)
- 59) H.W.Wanzlick, W.Löchel, Chem.Ber. 86, 1463 (1953)
- 60) A.B.Burg, J.Banus, J.Amer.chem.Soc. 76, 3903 (1954)
- 61) G.M.Wyman, K.Niedenzu, J.W.Dawson,
J.Chem.Soc.(London) 1962, 4068
H.J.Becher, Spectrochimica Acta 19, 575 (1963)
- 62) J.Goubeau, A.Zappel, Z.Anorg.u.allg.Chem. 279, 38 (1955)
H.Nöth, Z.Naturforsch. 16 b, 470 (1961)
- 63) D.W.Aubrey, M.F.Lappert, H.Pyszora,
J.Chem.Soc.(London) 1960, 5239
- 64) Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. u. Butterworths, London
- 65) L.J.Bellamy "The Infrared Spectra of Complex Molecules",
Methuen, London 1956
- 66) N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley: "Introduction to
Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press,
NewYork-London 1964
- 67) P.M.Maitlis, Chem.Rev. 62, 223 (1962)
- 68) R.C.Fuson, C.L.Zirkle, J.Amer.chem.Soc. 70, 2760 (1948)
- 69) H.A.Staab "Einführung in die theoretische organische
Chemie", Weinheim/Bergstr. 1962, Seite 63
- 70) H.Witte, Tetrahedron Letters 1965, 1127
und unveröffentlichte Versuche
- 71) K.Ziegler, H.Colonius, Liebigs Ann.Chem. 479, 144 (1930)
- 72) H.Gilman, A.H.Haubein, J.Amer.chem.Soc. 66, 1515 (1944)
- 73) R.Köster, G.Bruno, Liebigs Ann.Chem. 629, 101 (1960)
- 74) H.Gilman, J.Amer.chem.Soc. 47, 2002 (1925)
- 75) H.Meerwein et al., J.prakt.Chem. 154, 111 (1939)
- 76) H.W.Wanzlick, H.J.Kleiner, Angew.Chem. 73, 493 (1961)
- 77) P.Arthur, R.Annino, P.Donahoo, Anal.Chem. 29, 1852 (1957)
- 78) H.C.Brown, J.Amer.chem.Soc. 67, 374 (1945).

L e b e n s l a u f

Armin H a a g ,

geboren am 24. Dezember 1934 in Nürnberg
als Sohn des Kraftwagenführers Georg Haag und seiner
Ehefrau Margareta, geb. Herbst.

Seit dem 20. März 1964 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1941 - 1943 Volksschule in Nürnberg

1943 - 1948 Volksschule in Obersulzbach, Landkreis
Ansbach/Mittelfr.

1948 - 1956 Oberrealschule Ansbach/Mittelfr.

Reifezeugnis dieser Schule vom 19. Juli 1956.

Seit dem Wintersemester 1956/57 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen/Erlangen-
Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 3. Juli 1959,

Diplomchemiker-Hauptexamen am 17. Mai 1962.

Vom 1. April 1963 bis 30. April 1964 Wissenschaftliche
Hilfskraft, seit 1. Mai 1964 Verwalter einer wissen-
schaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische
Chemie I der Universität Erlangen - Nürnberg.

Fotodruck

- W. Hög, Erlangen, Bruxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 (15336) -

Fotodruck

- W. Hög, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 [15336] -